Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5966

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre MICHON

PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE BISMUTH.

Soutenue le 20 Octobre 1971.

MM.	A. COLOMBANI	Doyen Honoraire. Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	R. GUILLIEN	Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy	Examinateurs
Mlle	E. COUILLAUD	Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences de Rouen	
Mr	R. GRAF	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0016

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5966

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre MICHON

PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE BISMUTH.

Soutenue le 20 Octobre 1971.

MM.	A. COLOMBANI	Doyen Honoraire. Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	R. GUILLIEN	Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy	Examinateurs
Mle	E. COUILLAUD	Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences de Rouen	
Mr	R. GRAF	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ACADEMIE DE ROUEN
FACULTE DES SCIENCES

Année scolaire 1971-1972

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire ..... A. COLOMBANI
Doyen .....P. ROLLIN

Mle	COUILLAUD Edith	Professeur Honoraire
MM.	BACHELET Maurice	Professeur (Chimie)
	BOULLARD Bernard	Professeur (Biologie Végétale)
	BOURION Georges	Professeur (Mathématiques)
	COLOMBANI Antoine	Professeur (Physique)
	GRAF René	Professeur (Physique)
	HANSEL Georges	Professeur (Mathématiques)
	REY Pierre	Professeur (Biologie Animale)
	ROLLIN Paul	Professeur (Biologie Végétale)
	THELLIER Michel	Professeur (Biologie Végétale)
	VALENTIN Pierre	Professeur (Physique)
MM.	BACKES Michel	Professeur à titre personnel (Chimie)
	BOUIX Maurice	Professeur à titre personnel (Mathématiques)
Mme	ROUSSEAU Madeleine	Professeur à titre personnel (Physique)
M.	SELEGNY Eric	Professeur à titre personnel (Chimie)
Mme	WINOGRADZKI Judith	Professeur à titre personnel (Physique)
MM.	CHALOPIN Henri	Professeur sans chaire (Biologie Animale)
	DUHAMEL Pierre	Professeur sans chaire (Chimie)
	GRIBENSKI André	Professeur sans chaire (Biologie Animale)
	HAYMANN Pierre	Professeur sans chaire (Physique)
	HUET Pierre	Professeur sans chaire (Physique)
MM.	BOUAZIZ Roger	Maître de Conférences (Chimie)
	CHARPENTIER Jean	Maître de Conférences (Biologie Animale, Psycho-physiologie)
	COHEN Paul	Maître de Conférences (Biologie Végétale, Biochimie)
	FLEURY Maurice-Bernard	Maître de Conférences (Chimie)
	GALLOT Jean	Maître de Conférences (Physique)
	GOUAULT Jean	Maître de Conférences (Physique)

MM.	HOMMERIL Pierre	Maître de Conférences (Géologie)
	PETIT Jean-Luc	Maître de Conférences (Mathématiques)
	RAOULT Jean-Pierre	Maître de Conférences (Mathématiques)
	ROUGEE Paul	Maître de Conférences (Mathématiques)
Mme	SURIN Aline	Maître de Conférences (Mathématiques)
Mme	TINTURIER Emmanuelle	Maître de Conférences (Biologie Animale)
Mr	VAUTIER Claude	Maître de Conférences (Physique) Centre du Havre
Mr	GIRAULT André	Attaché Principal d'Administration

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS,

A MA FEMME,

A MES ENFANTS.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Couches Minces de la Faculté des Sciences de Rouen.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur COLOMBANI qui, dès mon arrivée à Rouen, m'a accueilli dans son laboratoire et n'a cessé, par ses conseils, de diriger mes travaux.

J'exprime à Monsieur le Professeur GUILLIEN ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de faire partie de mon jury.

Je suis profondément reconnaissant à Mademoiselle COUILLAUD, Professeur Honoraire, de ses encouragements et de l'aide qu'elle n'a cessé de manifester à mon égard.

Je remercie également Monsieur le Professeur GRAF d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie les Collègues de la Faculté qui, à tout moment, m'ont aidé dans ce travail et plus particulièrement, MM. GALLOT et RAYNAL qui m'ont apporté leurs connaissances et leur aide matérielle pour l'étude des lames aux Rayons X.

Monsieur SALA, Aide-Technique, a contribué, par son efficacité et son dévouement, à la réalisation des montages expérimentaux. La qualité de présentation de cet ouvrage revient à Madame BION, pour la dactylographie, et à Monsieur HERNANDEZ pour l'impression. Qu'ils veuillent bien être assurés de mes très sincères remerciements.

Sommaire

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : RAPPELS DE THERMOELECTRICITE

I-1. Effet Seebeck et pouvoir thermoélectrique
I-2. Effet Peltier
I-3. Effet Thomson
I-4. Relation de Kelvin
I-5. Courbe d'étalonnage

CHAPITRE II : THEORIE SUR LES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES COUCHES MINCES.

II-1. Rappels des résultats concernant l'état massif
II-2. Introduction aux couches minces. Théorie de Justi.
II-3. Influence de la conductibilité sur les propriétés thermoélectriques.
II-3-1. Théorie de Fuchs
II-3-11. Diffusion sur les parois
II-3-12. Réflexion partielle
II-3-2. Théorie de Lucas
II-4. Conclusion

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I : RECHERCHE D'UNE METHODE DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE.

I-1. Appareillage utilisé
I-1-1. Obtention du vide
I-1-2. Enceinte à vide
I-1-21. Evaporateurs
I-1-22. Sources de chaleur
I-1-23. Passages

I-1-3. Régulation de température
I-1-4. Appareils de mesures
I-1-41. Mesure du vide
I-1-42. Mesure des tensions
I-1-43. Mesure des épaisseurs

I-2. Première méthode de mesure utilisée
I-2-1. Constitution d'un thermocouple en couche mince. Mesure des températures des soudures.
I-2-2. Processus de manipulation
I-2-3. Résultats expérimentaux
I-2-4. Etude critique de la méthode

I-3. Deuxième méthode
I-3-1. Exposé de la méthode
I-3-2. Etude critique de la méthode

CHAPITRE II : PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES LAMES DE BISMUTH NON RECUITES

II-1. Influence de la nature des contacts
II-2. Processus de manipulation
II-3. Résultats expérimentaux
II-3-1. Détermination des coefficients de la courbe d'étalonnage
II-3-2. Courbe d'étalonnage. Effet Seebeck
II-3-3. Pouvoir thermoélectrique
II-3-4. Effet Peltier
II-3-5. Effet Thomson
II-4. Conclusion

CHAPITRE III : CONFRONTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LA THEORIE DE JUSTI

III-1. Cas des grandes épaisseurs
III-1-1. Recherche de P_∞ de la valeur de l'ordonnée à l'origine
III-1-11. Pour une température donnée
III-1-12. Influence de la température
III-1-2. Variation de la valeur limite du pouvoir relatif BTE/Bi mince en fonction de la température
III-1-3. Détermination du libre parcours moyen
III-2. Cas des faibles épaisseurs
III-3. Conclusion

TROISIEME PARTIE

Avant propos
Influence de la remise à l'air

CHAPITRE I : VARIATION DE LA CONDUCTIBILITE DES COUCHES MINCES DE BISMUTH EN FONCTION DES CONDITIONS THERMIQUES

I-1. Etude du recuit
I-1-1. Dispositif expérimental
I-1-2. Influence du recuit sur les lames de Bismuth
I-2. Influence de l'épaisseur sur la variation de la conduction en fonction de la température pour des lames préparées et recuites dans les mêmes conditions
I-2-1. Lames recuites à 160°C
I-2-2. Lames recuites à 250°C
I-3. Conclusion

CHAPITRE II : PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES LAMES RECUITES

II-1. Variation du pouvoir thermoélectrique moyen en fonction de la somme des températures des soudures.
II-2. Modifications apportées à la recherche de l'équation algébrique de la courbe d'étalonnage
II-3. Détermination des divers coefficients
II-3-1. Calcul des coefficients a_1 et b_1 du domaine I
II-3-2. Calcul des coefficients a_2, b_2, c_2 du domaine II
II-4. Résultats expérimentaux
II-4-1. Coefficients de la courbe d'étalonnage
II-4-2. Courbe d'étalonnage
II-4-3. Pouvoir thermoélectrique
II-5. Conclusion

CHAPITRE III : INTERPRETATION DES RESULTATS

III-1. Théorie de Feldman
III-2. Influence de la taille des cristallites
III-2-1. Interprétation de Neuman
III-2-2. Théorie de Mayadas et col.
III-3. Influence de l'onde de De Broglie
III-4. Applications aux propriétés thermoélectriques
III-5. Etude de la structure aux rayons X
III-6. Conclusion

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

Parmi les nombreuses mesures rencontrées en Physique, celle des températures de surface présente de grandes difficultés. En effet, tout appareil de mesure des températures n'indique que sa propre température et tous les efforts consistent en fait à ce qu'il indique aussi celle du corps considéré. Il faut pour cela que cet instrument ne perturbe pas la carte de température existant avant son introduction[86].

Pour les températures de surface, la difficulté essentielle repose sur le fait que la surface du corps présente une discontinuité de température avec le milieu environnant.

Plusieurs auteurs ont naturellement pensé à l'utilisation des couches minces pour faire de tels relevés de température. Leur masse, en effet, est relativement peu importante et la perturbation apportée à la surface dont on veut mesurer la température peut être négligeable. Il y a de plus un contact intime entre la couche mince et la surface.

Les procédés utilisés consistent soit en des sondes de résistance[22][94][95][96], soit en des couples thermoélectriques[1][15][39][45][58][68][87].

L'étude des matériaux en couches minces a montré que leurs propriétés physiques sont modifiées lorsqu'on diminue notablement leur épaisseur[6 à 11][18 à 21][36][44][74][77 à 79]. C'est en particulier le cas de l'effet thermoélectrique qui est très sensible à la déformation de la surface de Fermi.

Nous avons choisi pour une étude systématique le Bismuth qui présente à l'état massif un fort pouvoir thermoélectrique et se situe entre les métaux et les semiconducteurs.

L'étude systématique des propriétés du Bismuth et les conséquences théoriques qui se déduisent des résultats obtenus ont présenté un tel intérêt que nous leur avons donné priorité sur les applications pratiques uniquement prévues au début de ce travail.

Nous présentons dans la première partie les rappels expérimentaux et succincts sur la thermoélectricité des matériaux massifs qui, bien que très développée dans des ouvrages spécialisés, ne trouvent qu'une place bien souvent réduite dans les traités généraux de Physique. Nous présentons ensuite l'état des théories actuelles sur la thermoélectricité du matériau massif et des couches minces.

Dans une deuxième partie, nous insistons particulièrement sur les difficultés expérimentales et sur le choix d'une méthode de mesure des propriétés thermoélectriques. La méthode retenue est alors appliquée à des couches de Bismuth évaporées sous vide sous une pression de 4.10^{-8} mm de mercure et non recuites au préalable. La qualité des résultats justifiera le choix de la méthode de mesure retenue. Leur confrontation avec la théorie, si elle présente certaines concordances, laisse subsister cependant certaines difficultés.

Dans une troisième partie, nous avons repris complètement cette étude en menant conjointement l'étude des propriétés électriques et thermoélectriques ; mais en insistant sur la formation des couches et tout particulièrement sur leur recuit.

Un domaine d'épaisseur intéressant est alors apparu. Dans ce domaine, nous avons pu obtenir une loi expérimentale sur la conduction quelle que soit l'épaisseur et la température. Les courbes de la force électromotrice thermoélectrique sont aussi données de façon algébrique avec une bonne précision.

Les résultats obtenus dans la troisième partie ne sont plus susceptibles d'être expliqués uniquement au moyen des théories exposées au début de ce travail. Nous avons, en fin de la troisième partie, essayé de donner une interprétation de nos résultats en faisant appel à de récents et différents points de vue, notamment sur les lames polycristallines et les semi-métaux.

La structure de nos couches est aussi examinée aux rayons X.

Première Partie

Chapitre 1

Rappels de thermoélectricité

(13)(14)(53)(56)(75)(83)(86)

I.1 - EFFET SEEBECK ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE

La célèbre expérience, qui permit à Seebeck en 1821 la découverte de l'effet thermoélectrique, met en évidence ce phénomène de façon frappante. Une lame droite d'antimoine et une lame de bismuth en U sont soudées aux deux extrémités, laissant entre elles un intervalle dans lequel peut pivoter une des aiguilles aimantées d'un système astatique. Si l'ensemble est orienté dans le plan du méridien magnétique et si l'on chauffe l'une des soudures, l'aiguille dévie aussitôt sous l'action du courant électrique allant du bismuth à l'antimoine à travers la soudure chaude.

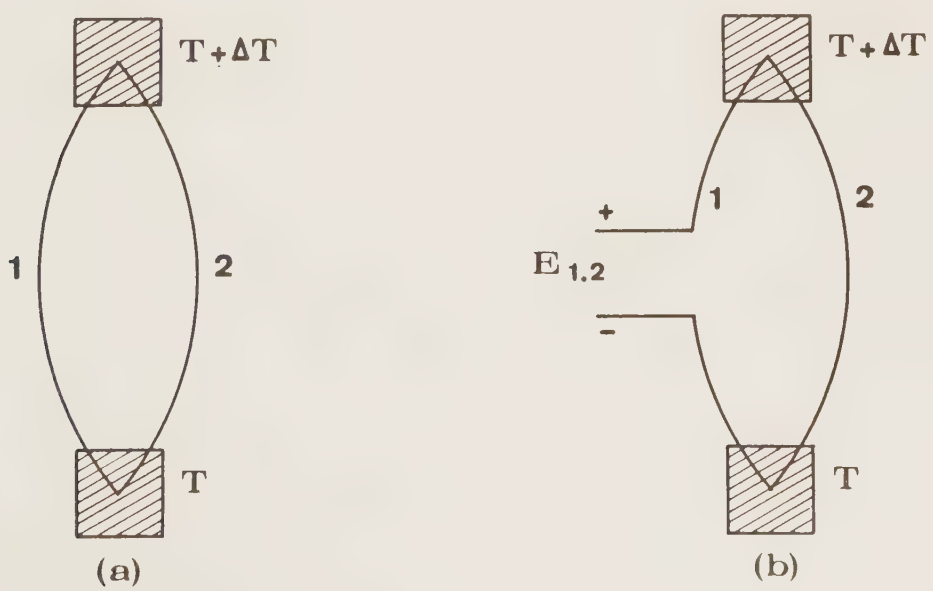


Figure I-1

Dans un circuit fermé (figure I-1a), la grandeur du courant engendré dépend de la différence de température, mais aussi d'un certain nombre d'autres facteurs et en particulier de la résistance des conducteurs considérés. Il est préférable de considérer un circuit ouvert (figure I-1b). Dans ce cas, la différence de potentiel qui apparaît dépend de la température des soudures mais non plus de la forme et des dimensions des conducteurs, (nous considérons ici que les dimensions sont grandes par rapport au libre parcours moyen des électrons). Cette différence de potentiel est connue sous le nom d'effet Seebeck. On dit que le circuit est le siège d'une force électromotrice thermoélectrique E_{12}.

Si la différence de température appliquée au couple est petite, la dérivée $P_{1-2} = \frac{dE_{12}}{dT}$ représente le pouvoir thermoélectrique relatif à la température donnée T. En réalité, chaque matériau possède un pouvoir thermoélectrique absolu ϕ et, si la différence de potentiel E_{12} a le sens indiqué sur la figure I-1b avec ΔT positif, nous pouvons dire que le pouvoir thermoélectrique absolu ϕ_1 est positif par rapport au pouvoir thermoélectrique absolu ϕ_2.

$$\phi_1 - \phi_2 = \frac{dE_{12}}{dT} > 0$$

Un conducteur 1 est dit positif par rapport à un conducteur 2 si le courant passe de 2 à 1 à travers la soudure chaude.

I.2 - EFFET PELTIER

En 1834, Peltier observa des anomalies de température au voisinage de la jonction de deux métaux et 40 ans plus tard, Lenz démontrait de façon spectaculaire l'effet Peltier en congelant une goutte d'eau à une jonction Bismuth-Antimoine.

Si un courant électrique I passe d'une substance à une autre, de la chaleur peut être absorbée ou dissipée à la jonction. Le débit de chaleur est proportionnel au courant I. Il est émis ou absorbé suivant le sens du courant à travers la jonction. On a :

$$\frac{dQ}{dt} = \pi_{12} \cdot I$$

Le coefficient Peltier π_{12} à la jonction est défini comme la chaleur dégagée par unité de temps et par unité de courant électrique passant dans la direction 1-2. Avec le sens de I représenté sur la figure, le coefficient π_{12} doit être positif si la chaleur est dégagée à la jonction.

Figure I-2

C'est la proportionnalité de cet effet calorifique avec I en grandeur et en signe qui permet de le distinguer de l'effet Joule irréversible, proportionnel à I^2, qui l'accompagne.

En fait, les deux métaux en présence contribuent à l'effet Peltier et l'on peut écrire à une température donnée que :

$$\pi_{12} = \pi_1 - \pi_2$$

La contribution de chacun d'eux peut être observée en faisant une jonction entre l'un d'eux et un supraconducteur. Il peut être en effet considéré comme un résultat expérimental bien établi qu'un supraconducteur en dessous de sa température de transformation ne présente pas d'effets thermoélectriques.

I.3 - EFFET THOMSON

Si un courant thermoélectrique circule du fait de la différence de température des soudures, il est clair que l'effet Peltier doit apparaître avec un dégagement de chaleur à l'une des jonctions et une absorption à l'autre. William Thomson, en 1854, entreprit de relier le coefficient Peltier et la force électromotrice du couple en appliquant les principes de la thermodynamique.

Le désaccord entre l'expérience et les prévisions théoriques l'amena à soupçonner l'existence d'un nouvel effet passé inaperçu, appelé à présent l'effet Thomson et qui peut être défini comme suit : lorsqu'il existe le long d'un fil métallique un gradient de température et lorsque le fil est parcouru par un courant électrique dont la densité de courant est J_x, la chaleur dégagée par le conducteur par unité de volume et par seconde est donnée par :

$$Q_1 = \frac{J_x^2}{\sigma} - \mu J_x \frac{dT}{dx}$$

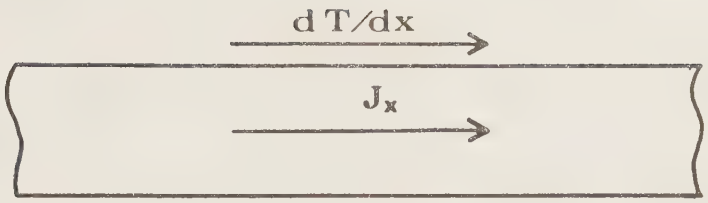


Figure I-3

Le premier terme, dépendant de la conductibilité σ, du carré de la densité de courant et indépendant du gradient de température est l'effet Joule irréversible. Le second terme représente l'effet Thomson. En plus de l'effet Joule, chaque portion du circuit est donc le siège d'un débit de chaleur proportionnel à la densité de courant et au gradient de température. Le signe de cet effet calorifique dépend des directions relatives des deux vecteurs. Le symbole μ représente le coefficient Thomson du matériau. Ce coefficient dépend de la température du conducteur. Avec les directions de J_x et de $\frac{dT}{dx}$ représentées sur la figure, μ est positif si la chaleur due à l'effet Thomson est absorbée.

I.4 - RELATIONS DE KELVIN

Par application de la thermodynamique ou en partant de la théorie générale de la conduction thermique et électrique dans les métaux et semiconducteurs, les coefficients Peltier et Thomson peuvent être déduits du pouvoir thermoélectrique absolu par les équations suivantes :

$$\mu = T \frac{d\phi}{dT}$$

$$\pi = T.\phi$$

En intégrant la première relation, il vient :

$$\phi(T) - \phi(0) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT$$

et si les propriétés thermoélectriques disparaissent quand $T \to 0$, cette expression devient :

$$\phi(T) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT$$

I.5 - COURBE D'ETALONNAGE D'UN THERMOCOUPLE

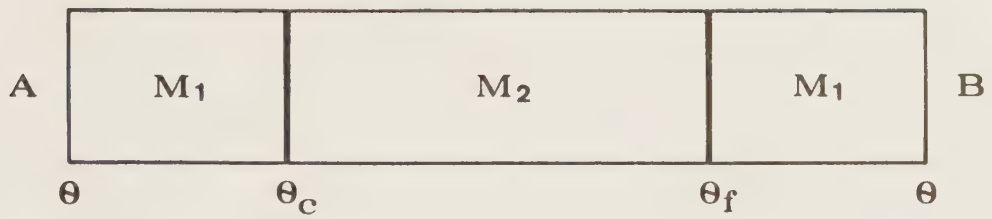


Figure I-4

Soient M_1 et M_2 deux métaux différents ou bien le même métal à des épaisseurs différentes. En formant la chaine représentée figure I-4, la tension recueillie entre A et B représente l'effet Seebeck, superposition des effets Peltier et Thomson ; elle dépend des température θ_c et θ_f et de la nature des métaux en présence. Pour un couple de métaux donnés, elle se met sous la forme :

$$E_{12}{}^{\theta_c}_{\theta_f} = E_{12}(\theta_c) - E_{12}(\theta_f)$$

La courbe d'étalonnage $E_{12}(\theta)$ s'obtient en maintenant constante la température de la soudure froide (généralement 0°C) et en faisant varier la température de la soudure chaude. On ne change rien à la force électromotrice thermoélectrique en fermant le circuit avec un troisième métal à condition toutefois que les points A et B soient maintenus à la même température. Les coefficients relatifs Peltier et Thomson sont donnés par :

$$\mu_{12} = T \frac{d^2E_{12}}{dT^2}$$

et

$$\pi_{12} = T \frac{d\,E_{12}}{dT}$$

La connaissance de la courbe d'étalonnage présente donc un grand intérêt puisqu'à partir d'elle on peut déduire les principaux coefficients intéressant la thermoélectricité. Elle est de plus indispensable pour l'utilisation du thermocouple comme instrument de mesure des températures.

Chapitre II

Théorie sur les propriétés thermoélectriques des couches minces

A notre connaissance, la seule théorie sur les propriétés thermoélectriques des couches minces est celle proposée par Justi, Köhler et Lautz et qui date de 1951[46][47].

II.1 - RAPPEL DES RESULTATS CONCERNANT LE METAL MASSIF[4][38][75][97]

Pour un métal pur, le pouvoir thermoélectrique absolu est donné d'après le modèle d'électron libre par la formule ci-dessous :

$$\phi_\infty = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\ \xi} (U+V)$$

avec $U = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln E}\right)_{E=\xi}$ et $V = \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln E}\right)_{E=\xi}$

où
- A est l'aire de la surface de Fermi, $A = 4\pi(3\pi^2 n)^{2/3}$
- n nombre d'électrons libres par unité de volume, $n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{mv}{k}\right)^3$
- ξ l'énergie de Fermi
- λ le libre parcours moyen, $\sigma = \frac{ne^2\lambda}{mv}$
- k la constante de Boltzmann
- T la température
- e la charge de l'électron (dans cette formule, e est positif).

Dans l'approximation de l'électron libre $V = 1$; en effet, A est proportionnel à $n^{2/3}$ et n à v^3 ; donc A est proportionnel à v^2 comme E.

D'autre part, la théorie de Bloch sur la conduction classique des métaux indique que $U = 2$, car on a λ proportionnel à E^2.

On peut également montrer que pour le massif, le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$\phi_\infty = - \frac{1}{e} \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left(\frac{d \ln \sigma_\infty}{dE}\right)_{E=\xi}$$

où T est la température

k la constante de Boltzmann

σ_∞ la conductibilité du massif

ξ l'énergie de Fermi

e la charge de l'électron (ici e est positif)

II.2 - INTRODUCTION AUX COUCHES MINCES :

THEORIE DE JUSTI, KOHLER ET LAUTZ[46][47][16][61]

Le pouvoir thermoélectrique d'une couche mince est représenté par la somme du pouvoir thermoélectrique du massif et d'un terme tenant compte de la perturbation imputable à l'effet de couche mince.

$$\Phi_{mince} = \Phi_\infty + \Delta\phi$$

Si σ est la conductibilité de la couche mince, par analogie au massif, on peut écrire :

$$\phi_{mince} = - \frac{1}{e} \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left(\frac{d \ln \sigma}{dE}\right)_{E=\xi}$$

On en déduit que :

$$\Delta\Phi = - \frac{1}{e} \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left[\left(\frac{d \ln \sigma}{dE}\right)_{E=\xi} - \left(\frac{d \ln \sigma_\infty}{dE}\right)_{E=\xi}\right]$$

soit :

$$\Delta\Phi = - \frac{1}{e} \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left(\frac{d \ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty}}{dE}\right)_{E=\xi}$$

Pour faciliter l'écriture de l'expression, Justi et coll. posent $\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \psi(E)$.

Dans la dernière expression de $\Delta\Phi$ le terme entre parenthèses peut être considéré de la manière suivante :

$$\frac{d \ln \psi}{dE} = \frac{d \ln \psi}{d\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dE}$$

avec $\kappa = \frac{d}{\lambda}$ d : épaisseur du film
λ : libre parcours moyen

$$\frac{d \ln \psi}{dE} = \frac{d \ln \psi}{d\kappa} \left(-\frac{d}{\lambda^2}\right) \frac{d\lambda}{dE} = -\frac{d \ln \psi}{d} \kappa \frac{d \ln \lambda}{dE}$$

$$\left(\frac{d \ln \psi}{dE}\right)_{E=\xi} = -\kappa \frac{d \ln \psi}{d\kappa} \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial \ln \lambda}{d \ln E}\right)_{E=\xi}$$

soit

$$\Delta\Phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\ \xi} \cdot \frac{d \ln \psi}{d \ln \kappa} \cdot \left(\frac{d \ln \lambda}{d \ln E}\right)_{E=\xi}$$

ou encore

$$\boxed{\Delta\Phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\ \xi} U \frac{d \ln \psi}{d \ln \kappa}}$$

Pour expliciter la perturbation imputable à l'effet de couche mince, il nous faut connaître ψ rapport des conductibilités de la couche mince et du massif. Nous allons expliciter ce rapport en utilisant la théorie de Fuchs comme l'ont fait Justi et coll. Puis nous montrerons comment les calculs de Lucas sur la conductibilité modifie cette expression.

II.3 - INFLUENCE DE LA CONDUCTIBILITE SUR LES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES COUCHES MINCES.

3.1 - Influence de la théorie de Fuchs (1938)[31][81]

Nous considérons une couche mince telle que le champ électrique E est orienté suivant l'axe des x, l'épaisseur d est suivant l'axe des z.

La fonction de distribution peut s'écrire $f = f_0 + f_1(\vec{v},z)$, expression dans laquelle f_0 est la fonction de distribution en l'absence de champ électrique.

L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{df_1}{\partial z} + \frac{f_1}{v_z \tau} = \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$$

Cette équation admet pour solution

$$f_1(\vec{v},z) = \frac{eE}{m} \tau \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(\vec{v}) \exp(-z/\tau v_z)\right]$$

Le terme F(v) est déterminé par les conditions aux limites.

3.11 - Les électrons arrivant sur les parois de la couche mince sont diffusés au hasard.

Il vient alors comme solution

$$f_1(\vec{v},z) = \begin{cases} \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} \left[1 - \exp(-z/\tau v_z)\right] & \text{pour } v_z > 0 \\ \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} \left[1 - \exp\left(\frac{d-z}{\tau v_z}\right)\right] & \text{pour } v_z < 0 \end{cases}$$

En calculant ensuite la densité de courant moyenne et en introduisant les coordonnées polaires, il vient après intégration

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \kappa \left[\frac{1}{\kappa} - \frac{3}{8\kappa^2} + \frac{3}{2\kappa^2} \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right) e^{-\kappa a} \, da\right]$$

ou encore

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 + \frac{3}{4}\left(\kappa - \frac{\kappa^3}{12}\right) B(\kappa) - \frac{3}{8\kappa}(1-e^{-\kappa}) - \left(\frac{5}{8} + \frac{\kappa}{16} - \frac{\kappa^2}{16}\right) e^{-\kappa}$$

où $B(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$

Cette expression s'écrit plus simplement dans les deux cas suivants :

pour les fortes épaisseurs : $\kappa >> 1 \quad \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\kappa}$

pour les faibles épaisseurs: $\kappa << 1 \quad \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = \frac{4}{3\kappa \ln \frac{1}{\kappa}}$

En ne retenant que le cas des fortes épaisseurs, nous avons

$\frac{\sigma_\infty}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_\infty} = 1 + \frac{3}{8\kappa}$ ρ : résistivité de la couche mince

ρ_∞: résistivité du massif

Expression que l'on peut encore écrire :

$$\boxed{\rho d = \rho_\infty \left(d + \frac{3}{8} \lambda\right)}$$

Pour les grandes épaisseurs, la représentation de ρd en fonction de d est une droite dont la pente est ρ_∞ et dont l'intersection avec l'axe des abscisses est $-\frac{3}{8}\lambda$.

Nous allons introduire la valeur trouvée pour $\psi = \frac{\sigma}{\sigma_\infty}$ dans le calcul de Justi donnant la perturbation due à l'effet de couche mince en thermoélectricité.

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U \frac{\frac{3}{8\kappa}(1-e^{-\kappa}) + \frac{3}{4}(\kappa - \frac{\kappa^3}{4}) B(\kappa) + (\frac{3}{8} + \frac{3}{16}\kappa - \frac{3}{16}\kappa^2) e^{-\kappa}}{1 - \frac{3}{8\kappa}(1-e^{-\kappa}) + \frac{3}{4}(\kappa - \frac{\kappa^3}{12}) B(\kappa) - (\frac{5}{8} + \frac{\kappa}{16} + \frac{\kappa^2}{16}) e^{-\kappa}}$$

Si l'on considère le cas des <u>fortes épaisseurs</u>, c'est-à-dire $\kappa >> 1$, l'expression se simplifie et l'on a

$$\boxed{\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U \frac{3}{8\kappa}} = \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} \frac{U}{\kappa}$$

Dans le cas des fortes épaisseurs, on aurait pu arriver au même résultat en posant :

$$\psi = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{8\kappa}$$

La quantité à calculer est :

$$\frac{d \ln \psi}{d \ln \kappa} = \kappa \frac{d \ln \psi}{d\kappa}$$

or $\ln \left(1 - \frac{3}{8\kappa}\right) \sim - \frac{3}{8\kappa}$ si $\kappa >> 1$, il vient alors :

$$\frac{d \ln \psi}{d \ln \kappa} \sim \kappa \frac{d(- \frac{3}{8\kappa})}{d\kappa} = \frac{3}{8\kappa}$$

et en reportant cette valeur, nous retrouvons le même $\Delta\phi$.

Toujours dans le cas des grandes épaisseurs, nous avons :

$$\Delta\phi = \phi_{mince} - \phi_{\infty} = \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} \frac{U}{\kappa}$$

Comme d'autre part, $\phi_{\infty} = - \frac{\pi^2}{3e} \frac{k^2 T}{\xi} (U+V)$

$$\phi_{mince} - \phi_{\infty} = - \frac{3}{8\kappa} \phi_{\infty} \frac{U}{U+V}$$

$$\boxed{\phi_{mince} = \phi_{\infty} \left(1 - \frac{3}{8\kappa} \frac{U}{U+V}\right)}$$

En fait, nous ne mesurons pas le pouvoir thermoélectrique du métal en couche mince, mais le pouvoir du couple M/C. mince, où M est un métal de référence, et dans notre cas ce sera le couple M/Bi mince.

$$P_{M/Bi\ mince} = \phi_M - \phi_{Bi\ mince} = P$$

$$P_{M/Bi_{\infty}} = \phi_M - \phi_{Bi\infty} = P_{\infty}$$

Les pouvoirs relatifs sont notés respectivement P et P_{∞} pour plus de simplicité dans l'expression des formules. Il vient alors :

$$P - P_{\infty} = - (\phi_{Bi\ mince} - \phi_{Bi\infty}) = - \Delta\phi$$

ou encore :

$$P - P_{\infty} = - \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} \frac{U}{\kappa}$$

soit : $$\boxed{Pd = P_\infty . d - \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} U\lambda}$$

Le produit Pd en fonction de d, pour une température donnée, est une droite dont la pente représente P_∞ et dont l'ordonnée à l'origine relie λ, T et ξ si U est connu.

Madame Savornin avait fait apparaître, dans le calcul de la perturbation, le rapport α/α_∞, où α est le coefficient de température de la couche mince et α_∞ celui du massif. Tous calculs faits, elle aboutissait au même résultat pour les grandes épaisseurs.

3.12 - Une portion des électrons est réfléchie spéculairement.

On appelle p la portion des électrons diffusés de manière spéculaire et 1-p, la portion des électrons diffusés au hasard.

Dans ce cas, les conditions limites imposent que :

$$f_0 + f_1^+(\vec{v},z) = p\left[f_0 + f_1^-(-v_z,0)\right] + (1-p)\, f_0 \quad \text{à} \quad z = 0$$

$$f_0 + f_1^-(\vec{v},z=d) = p\left[f_0 + f_1^+(-v_z,d)\right] + (1-p)\, f_0 \quad \text{à} \quad z = d$$

on a alors comme solution de l'équation de Boltzmann :

$$f_1^+(\vec{v},z) = \frac{eE\tau}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\,\exp(-d/\tau v_z)}\exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right)\right] \quad \text{pour} \quad v_z > 0$$

$$f_1^-(\vec{v},z) = \frac{eE\tau}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\,\exp(d/\tau v_z)}\exp\left(\frac{d-z}{\tau v_z}\right)\right] \quad \text{pour} \quad v_z < 0$$

Le rapport ψ obtenu est alors dans ce cas

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \kappa\left[\frac{1}{\kappa} - \frac{3}{2\kappa^2}(1-p)\int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right)\frac{1-e^{-\kappa a}}{1-pe^{-\kappa a}}\,da\right]$$

Si $p = 0$, on retrouve l'équation de Fuchs dans le cas où les électrons sont diffusés au hasard.

Si $p = 1$, $\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1$ on retrouve la valeur du massif.

Pour un p quelconque

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\kappa}(1-p) \quad \text{dans le cas des grandes épaisseurs} \quad \kappa >> 1$$

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = \frac{4}{3}\,\frac{1-p}{1+p}\,\frac{1}{\kappa(\ln\frac{1}{\kappa} + 0{,}4228)} \quad \text{dans le cas des grandes épaisseurs} \quad \kappa << 1$$

Application de ce résultat à la thermoélectricité

En ne retenant que le cas des grandes épaisseurs

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi}\, U\, \kappa\, \frac{d\,\ln\,(1 - \frac{3(1-p)}{8\kappa})}{d\kappa} \sim \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi}\, \kappa\, \frac{d(-\frac{3(1-p)}{8\kappa})}{d\kappa}$$

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi}\, U\, \frac{3(1-p)}{8\kappa} = \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi}\, \frac{U}{\kappa}\, (1-p)$$

$$\phi_{\text{mince}} - \phi_\infty = \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi}\, \frac{U}{\kappa}\, (1-p)$$

3.2 - Théorie de Lucas[52]

Dans la théorie de Fuchs, on admet que la portion des électrons diffusés de manière spéculaire est la même pour les 2 surfaces limitant la couche mince. Lucas considère que les coefficients de diffusion sont différents pour les 2 surfaces.

En appelant p et q la portion d'électrons diffusés de manière spéculaire sur chaque surface, il obtient toujours par les mêmes procédés de calcul.

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{4\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right) \frac{1-e^{-\kappa a}}{1-pqe^{-2a}} \times \left(2-p-q+(p+q-2pq)\, e^{-\kappa a}\right) da$$

Pour les grandes épaisseurs, $\kappa >> 1$,

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{8\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

Pour les faibles épaisseurs, $\kappa << 1$,

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{3}{4} \frac{(1+p)(1+q)}{1-pq} \kappa \ln \frac{1}{\kappa}$$

En ne retenant que le cas des grandes épaisseurs, on est conduit, pour la thermoélectricité, à :

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U \kappa \frac{d \ln \left[1 - \frac{3}{8\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)\right]}{d\kappa}$$

soit à

$$\Delta\phi \sim \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U \frac{3}{8\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

II.4 - CONCLUSION

Dans ces théories, le modèle choisi est le modèle de l'électron libre. On admet que le libre parcours moyen λ reste inchangé lorsque l'on a des couches minces.

4.1 - Dans le cas des grandes épaisseurs

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

Si $p = q$, on est dans le 2e cas de la théorie de Fuchs.

Si $p = q = 0$, on est dans le 1er cas de la théorie de Fuchs.

On peut encore écrire cette expression sous la forme :

$$\boxed{\rho d = \rho_\infty\left[d + \frac{3}{8}\lambda\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)\right]}$$

en faisant apparaître que le produit ρd, en fonction de l'épaisseur, est une droite dont la pente est ρ_∞ et dont l'intersection avec l'axe des d est égale à $-\frac{3}{8}\lambda\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$.

De même

$$\phi_{mince} - \phi_\infty = \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi}\frac{U}{\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

Si $p = q$, 2e cas de la théorie de Fuchs

Si $p = q = 0$, 1er cas de la théorie de Fuchs.

$$\phi_{mince} - \phi_\infty = -\frac{3}{8\kappa}\phi_\infty\frac{U}{U+V}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

$$\boxed{\phi_{mince} = \phi_\infty\left[1 - \frac{3}{8\kappa}\frac{U}{U+V}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)\right]}$$

En appelant P le pouvoir du couple Métal M - Bi mince - et P_∞ celui du couple Métal M - Bi_∞

$$P_\infty - P = +\frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi}\frac{U}{\kappa}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

$$Pd = P_\infty d - \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} U\lambda \left(1 - \frac{p+q}{2}\right)$$

Nous avons dans ce cas encore une droite pour représenter le produit Pd en fonction de l'épaisseur. La pente de cette droite donne la valeur P_∞, l'ordonnée à l'origine relie U, ξ, λ, p et q et T.

4.2 - Cas des faibles épaisseurs. $\kappa << 1$

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{3}{4} \frac{(1+p)(1+q)}{1-pq} \kappa \ln\frac{1}{\kappa}$$

Si p = q, on retrouve le 2e cas de Fuchs.

Si p = q = 0, on retrouve le 1er cas de Fuchs.

Deuxième Partie

Chapitre 1

Recherche d'une méthode de mesure du pouvoir thermoélectrique

Notre propos est de procéder à une étude systématique des propriétés thermoélectriques du Bismuth en fonction de l'épaisseur de la couche mince et de la température, et plus spécialement du pouvoir thermoélectrique. Il nous a paru préférable de déterminer la courbe d'étalonnage d'un thermocouple dont l'une des branches est une couche mince de Bismuth. Si cette courbe peut être connue sous une forme algébrique, le pouvoir thermoélectrique relatif est obtenu en dérivant la fonction $E(\theta)$ où E représente la force thermoélectrique du couple ainsi constitué , θ en °C la température de la soudure chaude, la soudure froide étant maintenue à 0°C. Cette méthode est préférable à celle qui consiste à déterminer le pouvoir en menant la tangente à la courbe d'étalonnage, procédé qui conduit toujours à des valeurs peu précises. De même, la détermination directe du pouvoir nécessite d'opérer entre 2 températures voisines. L'imprécision sur la détermination de ces températures conduit à des erreurs relatives importantes sur l'écart de ces températures et par conséquent sur la détermination du pouvoir.

L'obtention de la courbe d'étalonnage nécessite la détermination de la force électromotrice thermoélectrique recueillie et celle des températures des 2 soudures chaude et froide. C'est sur cette dernière mesure que toutes les difficultés apparaissent. Il y a, en effet, généralement passage en cet endroit d'une couche mince à un métal massif. De nombreux auteurs ayant étudié[36][57][73][74][78] la thermoélectricité des couches minces se sont attachés par différentes astuces, à connaître le plus sûrement possible les températures de ces soudures. Généralement, la plupart d'entre eux essaient d'obtenir dans cette plage de transition une zone de température isotherme.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le matériel utilisé. La première méthode de mesure, bien que donnant des résultats dont l'allure est classique pour ce phénomène, permet surtout d'insister sur les difficultés expé-

rimentales. Pour lever ces difficultés, nous proposons une seconde méthode de mesure dont nous retiendrons le principe pour la suite de ce travail.

I.1 - APPAREILLAGE UTILISE

Il vise essentiellement à remplir les fonctions suivantes : évaporation sous le meilleur vide possible de la substance à étudier et étude à l'intérieur de l'enceinte à vide de la thermoélectricité.

La vue d'ensemble de l'installation est donnée par la figure I-1.

1.1 - Obtention du vide (fig. I-3)

Le groupe à vide utilisé comprend les éléments principaux classiques suivants :

- une pompe à palettes à deux étages permettant d'avoir un vide primaire poussé.
- une pompe à diffusion d'huile.
- un piège à azote liquide.
- une vanne papillon mettant en communication la pompe secondaire avec l'enceinte à vide.
- un baffle-platine percé de 7 orifices de même diamètre pour l'adjonction de divers passages.
- une cloche en acier inox munie d'ouverture pour le hublot verre métal et le passage d'une tête de jauge Bayard Alpert.

Ces différents éléments sont disposés sur un chassis rassemblant les différents contacteurs disjoncteurs de mise en marche et de sécurité ainsi que le cablage électrique.

Nous nous sommes attachés à améliorer la qualité du vide en reliant les différents éléments constitutifs au moyen de joints métalliques en Aluminium. Le soin apporté au montage de notre installation nous a permis d'obtenir un vide de 4.10^{-8} mm de Hg.

La vanne papillon permet d'effectuer des remises à l'air dans l'enceinte à vide en conservant un vide poussé dans la pompe à diffusion. De ce fait, après une remise à l'air de l'enceinte à vide, le vide secondaire peut être rapidement rétabli dans cette dernière.

Figure I-1

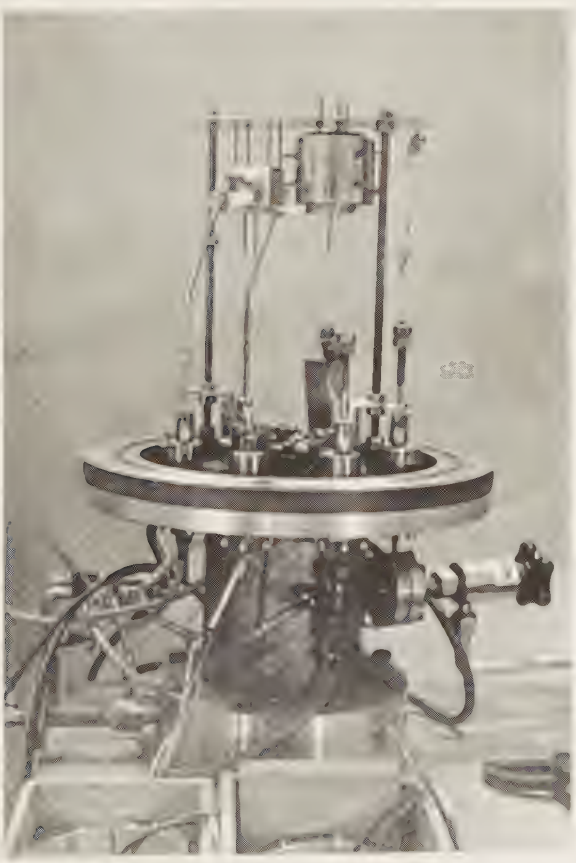


Figure I-2

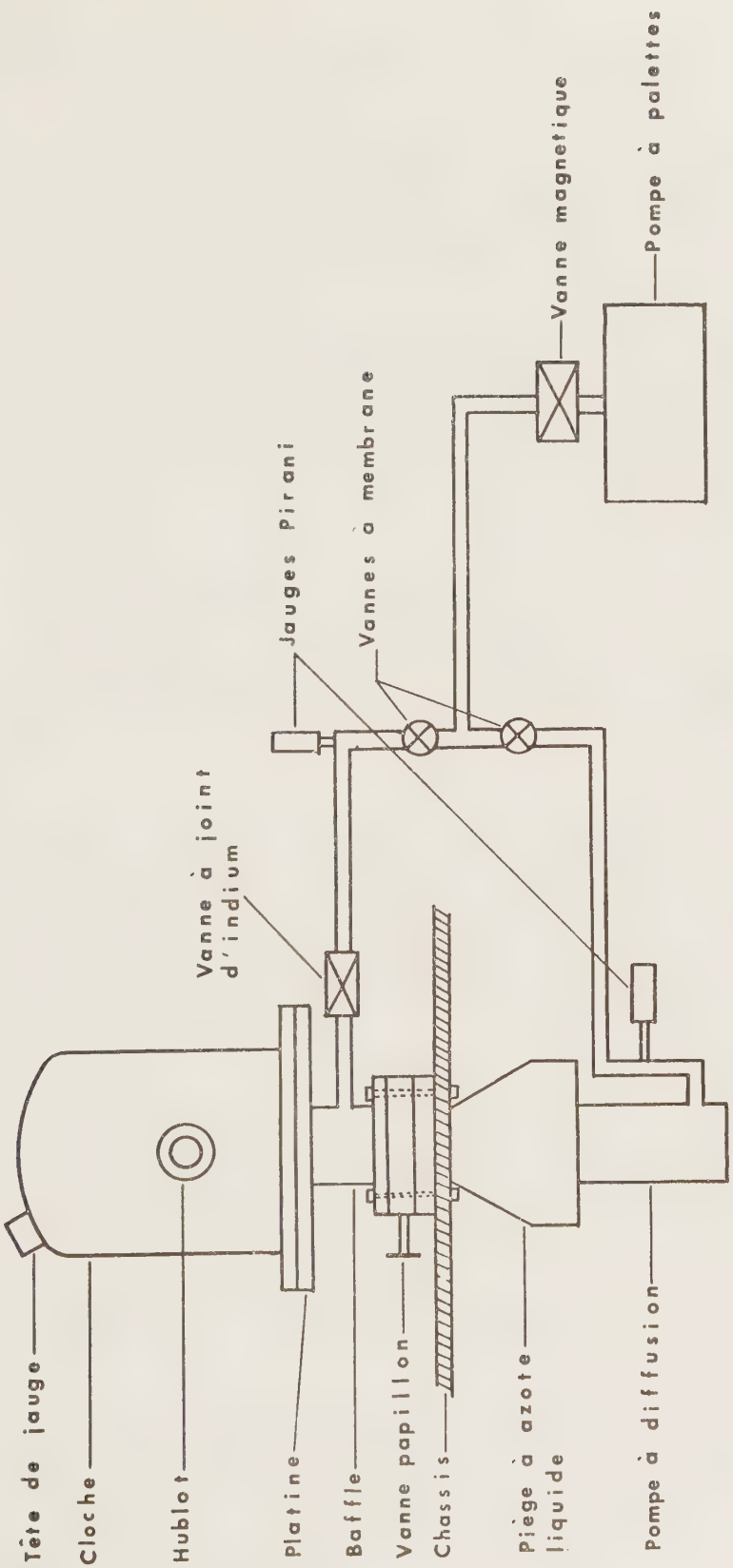

Tête de jauge
Cloche
Hublot
Platine
Baffle
Vanne papillon
Chassis
Piège à azote liquide
Pompe à diffusion
Vanne à joint d'indium
Jauges Pirani
Vannes à membrane
Vanne magnetique
Pompe à palettes

Figure I-3

1.2. - Enceinte à vide (fig. I-2)

1.21 - Evaporateur (fig. I-4)

Nous avons réalisé un évaporateur à deux creusets dont l'écartement est réglable. Les creusets utilisés sont en tantale pour l'évaporation du Bismuth et constitués d'une spirale de tungstène pour l'or.

Le chauffage de chaque creuset est indépendant. Il est assuré par un transformateur, réalisé sur notre demande par la C.D.C. Le primaire est ajusté par un autotransformateur VARIAC 0-220 V alternatif, ce qui permet d'obtenir au secondaire suivant la tension de 6-12 ou 24 V des courants maxima respectivement de 400, 200 ou 100 A.

1.22 - Sources de chaleur

Elles ont pour but de créer un gradient de température le long de la couche mince tout en permettant de disposer des deux zones isothermes dont nous avons rappelé la nécessité.

La source froide est un cube de cuivre creux refroidi par la circulation d'un réfrigérant pompé à l'extérieur de l'enceinte à vide dans un mélange eau-glace. Un cylindre de cuivre, placé dans un four électrique en forme de manchon,constitue la source chaude. Le chauffage de ce four est assuré soit par le dispositif utilisé pour le chauffage des creusets de l'évaporateur, soit au moyen d'un dispositif permettant la régulation de la température.

Sur l'une des faces de chacune de ces pièces en cuivre est ménagée une rainure dont la largeur et l'épaisseur sont celles des lames support utilisées. Le positionnement des deux sources permet le centrage des extrémités de la lame support dans chaque rainure comme le montre la figure I-5.

Un écran en acier inox, placé entre les deux sources, évite le rayonnement de la source chaude sur la source froide.

Avec ce montage, il est possible de maintenir la température de la source froide au voisinage de 0°C, même lorsque la source chaude atteint 200°C.

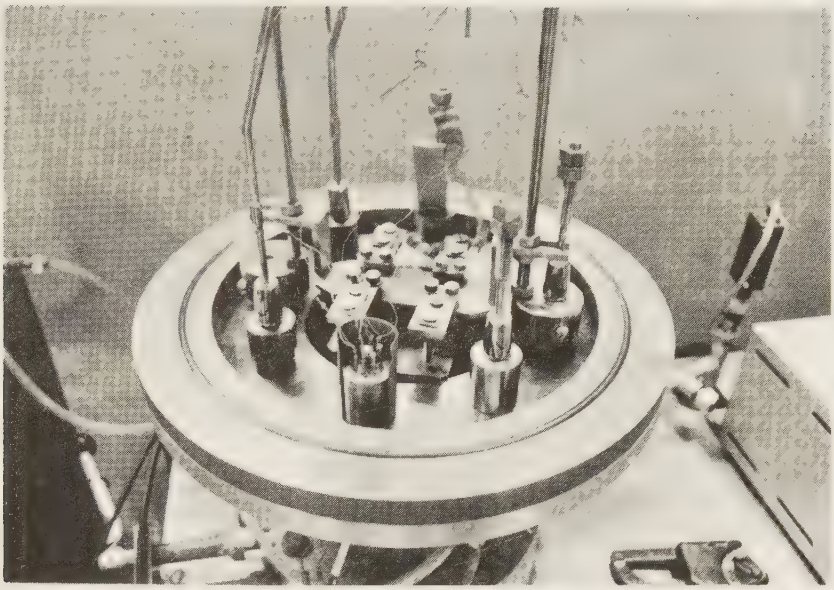
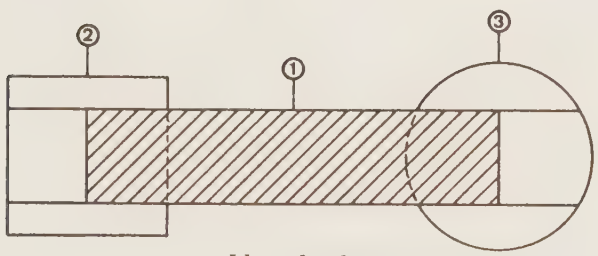


Figure I-4



(a) Vue de dessous

① Lame support

② Source froide

③ Source chaude

(b) Vue de face

Figure I-5

1.23. - Passages (fig. I-4)

Les différents types de passages sont réalisés à partir de pièces en laiton dont nous avons choisi les cotes de telle manière qu'ils puissent être transformés suivant le cas en passage de courant à électrode refroidie, en passage de réfrigérant ou en passage de mesure. Dans ce dernier cas, nous nous sommes attachés à ce que les 8 fils de ce passage traversent sans interruption l'enceinte à vide.

Les positions des passages dans les sept orifices de la platine sont interchangeables. Nous avons ainsi utilisé :

- 4 passages de courant à électrode refroidie
- 2 passages pour la circulation du réfrigérant
- 1 passage de mesure à 8 broches. Pour ce dernier passage, 4 fils de cuivre et 2 thermocouple BTE-ATE traversent la paroi de l'enceinte à vide sans interruption.

1.3 - Régulation de température

Elle est obtenue en faisant varier l'intensité de commande d'un thyristor en fonction de l'écart entre la température du système à réguler et celle que l'on veut atteindre. Cette fonction est assurée par un appareil Leeds et Northrup permettant action intégrale, dérivée et proportionnelle en vue de diminuer le pompage. La température du système est suivie sur un enregistreur, la température à atteindre est fixée par un point de consigne. L'évolution de la température peut être programmée. On peut, en effet, faire varier le point de consigne en faisant suivre par une cellule photoélectrique le tracé de la variation de température désirée. Ce tracé est effectué sur des disques circulaires dont la période de rotation est de 8 jours. Nous donnons le détail de l'un de ces tracés sur la figure I-6.

1.4 - Appareils de mesures

1.41 - Mesure du vide

Elle est assurée pour le vide primaire par deux jauges PIRANI : l'une d'elles est placée dans la canalisation reliant la pompe à palettes à l'enceinte à vide ; l'autre dans la canalisation reliant la pompe à palettes à la pompe à diffusion. Pour la mesure du vide secondaire de l'enceinte, nous avons utilisé une jauge à ionisation Bayard et Alpert.

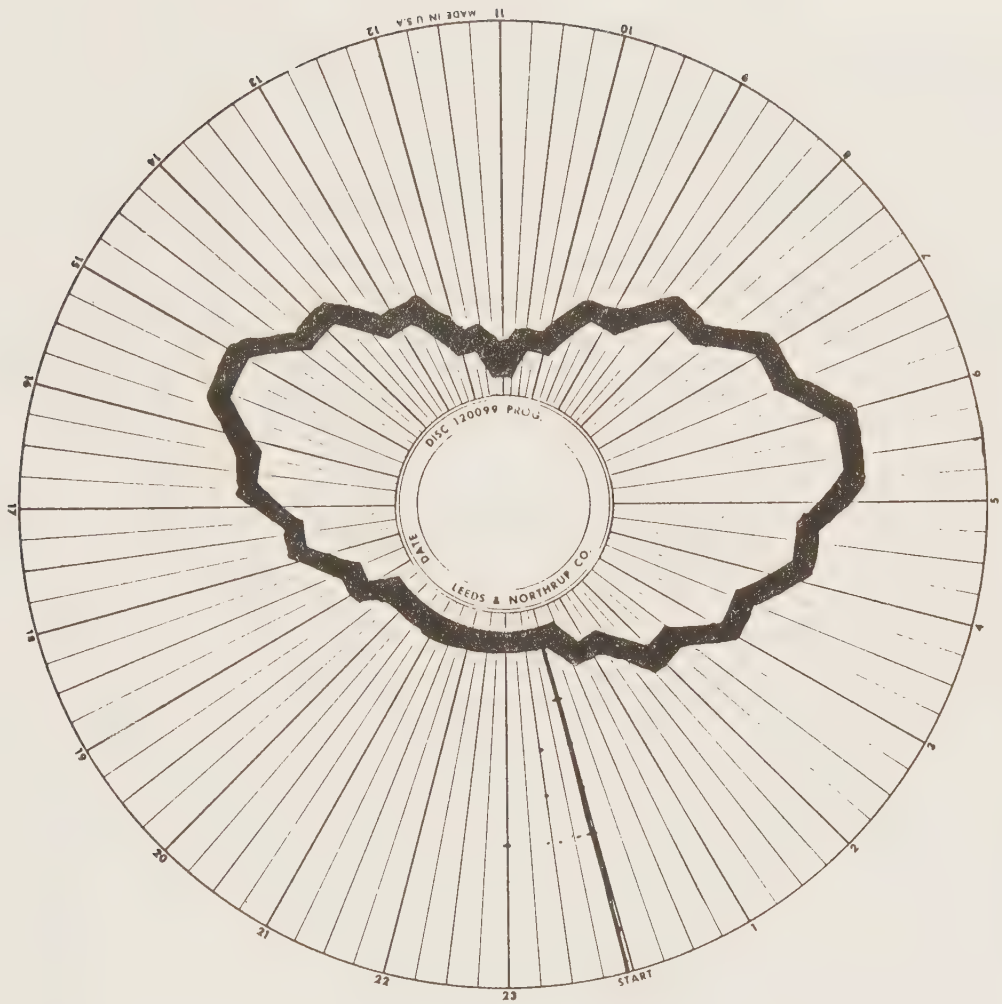


Figure I-6

Ces 3 têtes de jauges sont reliées au même coffret de mesure, la gamme limite pleine échelle pour le vide secondaire est de 10^{-7} mm de Hg pour un courant de grille de 1 mA et de 10^{-8} mm de Hg pour 10 mA.

1.42 - Mesures des tensions

L'équilibre thermique est suivi sur un enregistreur potentiométrique à 6 voies dont la plus petite gamme est de 1 mV pleine échelle. Un potentiomètre 10 tours permet un décalage continu de 6 mV.

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, un potentiomètre manuel étalon à détecteur de zéro électronique assure la mesure des tensions recueillies au µV près.

1.43 - Mesures des épaisseurs (fig. I-7)

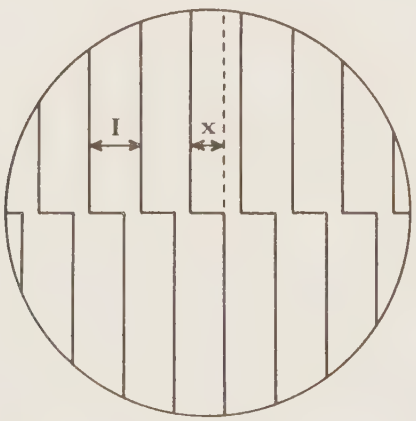


Figure I-7

L'épaisseur des couches minces de Bismuth est déterminée par la méthode bien connue de Tolanski[89] au moyen d'un microscope interférentiel utilisant dans notre cas, la raie verte de 5460 Å. Le principe consiste à former un coin d'air entre une lame référence semi-argentée et la lame support recouverte de son dépôt. On réalise ainsi deux systèmes de franges, l'un entre la lame semi-argentée et la lame support, l'autre entre la lame semi-argentée et la couche mince. Le décalage entre ces deux systèmes de franges est dû à la différence de marche introduite par l'épaisseur de la couche mince. Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire d'augmenter et de rendre identiques les coefficients de réflexion de la lame support et de la couche mince.

C'est pourquoi, on recouvre l'ensemble lame support et dépôt par évaporation sous vide d'une couche assez épaisse d'aluminium. Le coin d'air est alors formé entre la lame semi-argentée de référence et la surface de la couche d'aluminium qui présente une discontinuité due à l'épaisseur du dépôt.

Si l'on appelle I l'interfrange, λ la longueur d'onde utilisée, X le décalage des franges, d l'épaisseur du dépôt, la relation suivante

$$\frac{d}{\frac{\lambda}{2}} = \frac{X}{I}$$

permet la détermination de l'épaisseur qui, dans les conditions d'utilisation normale de l'appareil, est égale à

$$d(\mathring{A}) = 2730 \frac{X}{I}$$

X et I étant pris avec la même unité.

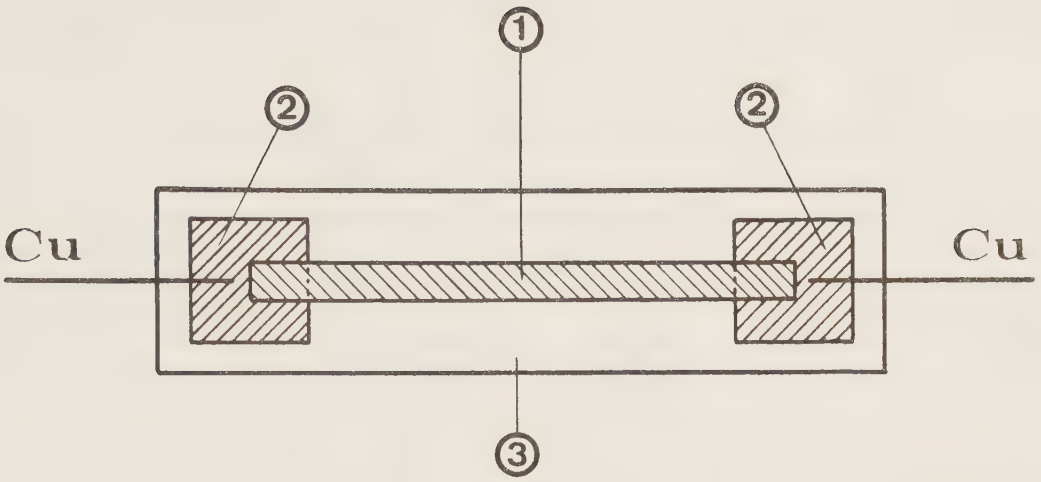
I.2. - *PREMIERE METHODE DE MESURE*

2.1 - Constitution du thermocouple et mesure des températures des soudures

Le thermocouple à étudier est représenté sur la figure I-8a. Evaporée sur une lame support, la couche mince de Bismuth présente à chaque extrémité une zone de recouvrement avec un contact évaporé sur lequel est serré un fil de cuivre servant de métal de référence. Les deux fils de cuivre, traversant l'enceinte à vide sans interruption, sont reliés à l'appareil de mesure des tensions.

La lame support est placée en contact avec les deux sources de chaleur constituées par les deux blocs de cuivre de manière à ce qu'il soit ainsi créé, à chaque extrémité, une zone isotherme.

Le thermocouple ainsi constitué comporte une branche en métal massif (ici en cuivre) et une branche en couche mince de Bismuth. Chacune des zones Bismuth-contact-Cu constitue l'une des "soudures" de ce thermocouple. L'introduction d'un contact évaporé ne perturbe pas la chaine thermoélectrique si cette zone est isotherme. Une étude préliminaire nous a montré que même à l'équilibre thermique, la "soudure" du thermocouple n'est pas à la même température que la source de chaleur lui correspondant.

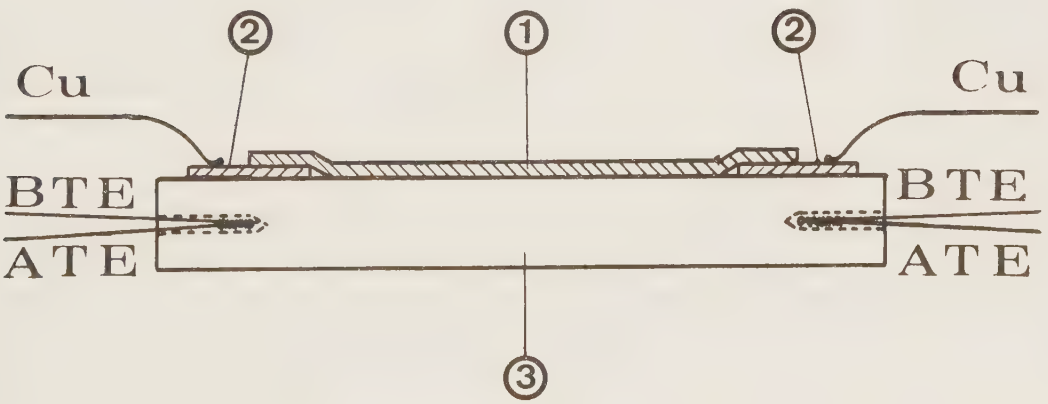


(a)

① . Couche mince de bismuth

② Contacts en or

③ Support en plexiglas



(b)

Figure I-8

La température de la "soudure" est alors prise au moyen d'un thermocouple BTE-ATE logé dans l'épaisseur de la lame support. La soudure chaude de ce couple BTE-ATE se trouve très près de la surface dont on veut déterminer la température.

Pour la réalisation pratique, nous avons choisi une lame support en plexiglas de 1,5 mm d'épaisseur. Deux orifices de 1 mm de diamètre sont percés dans l'épaisseur de la lame support et leur profondeur est telle que la soudure du thermocouple, que chacun d'eux reçoit, se trouve juste sous l'une des "soudures" du couple à étudier et à une distance de moins de 3/10 mm de la surface. Dans ce montage, dont le détail est donné sur la figure I-8b, les fils du couple BTE-ATE se trouvent sur une bonne longueur à la température que l'on veut déterminer.

Le choix du plexiglas limite certes la température maximum à 50 ou 60°C. Cependant, cette série de mesures doit servir de test. Si ce dernier est concluant, nous procéderons de la même façon sur des lames support en Vycor. Le perçage des orifices, bien que difficile, donne un assez grand pourcentage de réussite avec le plexiglas. Les essais avec les lames en Vycor sont nettement moins probants.

2.2 - Marche d'une manipulation

Le processus suivant est répété pour chaque lame étudiée. Le support en plexiglas préalablement percé est monté avec un système de cache en vue de la préparation des contacts. Ces contacts en or sont évaporés à partir d'un creuset constitué d'une spirale en tungstène.

Une remise à l'air de l'enceinte à vide est nécessaire pour positionner la lame support munie de ses deux contacts contre les sources de chaleur. Les fils de cuivre fermant la chaine thermoélectrique sont serrés sur les contacts en Or. Le cache en mica fixant la géométrie de la couche de Bismuth déposée est placé contre la lame support. Les soudures chaudes des thermocouples BTE-ATE sont logées dans les orifices ménagés dans la lame support.

Lorsque le vide est de l'ordre de 4.10^{-8} mm de Hg, le Bismuth est évaporé à partir du creuset en tantale. L'évolution spontanée de la résistance de la couche mince ainsi préparée est suivie dès la formation de couche.

Lorsque l'évolution spontanée est terminée, nous procédons à l'étude de la thermoélectricité.

Pour cette étude, le réfrigérant circulant dans la source froide maintient celle-ci à 0°C, l'autre source est portée à des températures allant de l'ambiant à 50 ou 60°C. La montée en température se fait par palier. Les températures des soudures θ_f et θ_c ainsi que la femt recueillie ne sont relevées que lorsque l'équilibre thermique est atteint. On peut admettre que ceci est réalisé lorsque les deux températures θ_f et θ_c restent pendant plus d'une heure sans évoluer.

2.3 - *Résultats expérimentaux*[62]

Le domaine d'épaisseur des lames étudiées par cette méthode est compris entre 600 et 5000 Å. L'épaisseur de la couche mince peut être reliée à la résistance puisque la géométrie est bien définie.

L'élévation de la température de la soudure chaude provoque une élévation de température de la soudure froide. Ce phénomène vient confirmer le fait que, malgré l'importance des pièces en cuivre constituant les sources de chaleur, la température de la "soudure" du thermocouple n'est pas égale à celle de la source de chaleur correspondante, puisque cette dernière reste constante.

La courbe d'étalonnage ne peut, de ce fait, être tracée directement avec les valeurs relevées. Des corrections, tenant compte de l'élévation de la température de la soudure froide, sont nécessaires pour le tracé de cette courbe. Nous nous sommes attachés, pour chaque lame, à rechercher la courbe qui rend le mieux compte de l'ensemble des résultats.

Dans le domaine de température de 10 à 50°C, la force électromotrice Cu massif/Bi mince en fonction de l'écart des températures reste constante aux erreurs d'expériences près, ce qui implique que le pouvoir thermoélectrique l'est également. Les corrections nécessaires pour le tracé de la courbe d'étalonnage en fonction de la température, en ramenant la soudure froide à 0°C, sont alors simples. Sur la figure I-9, nous avons représenté le réseau des courbes ainsi obtenues pour des épaisseurs différentes.

Pour chaque épaisseur, la courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine. Les points portés sur la figure tiennent compte des corrections pour ramener la soudure froide à 0°C.

La pente de la droite $E(\theta)$ augmente avec l'épaisseur de la couche mince de Bismuth. Le pouvoir du couple Cu/Bi mince augmente donc avec l'épaisseur

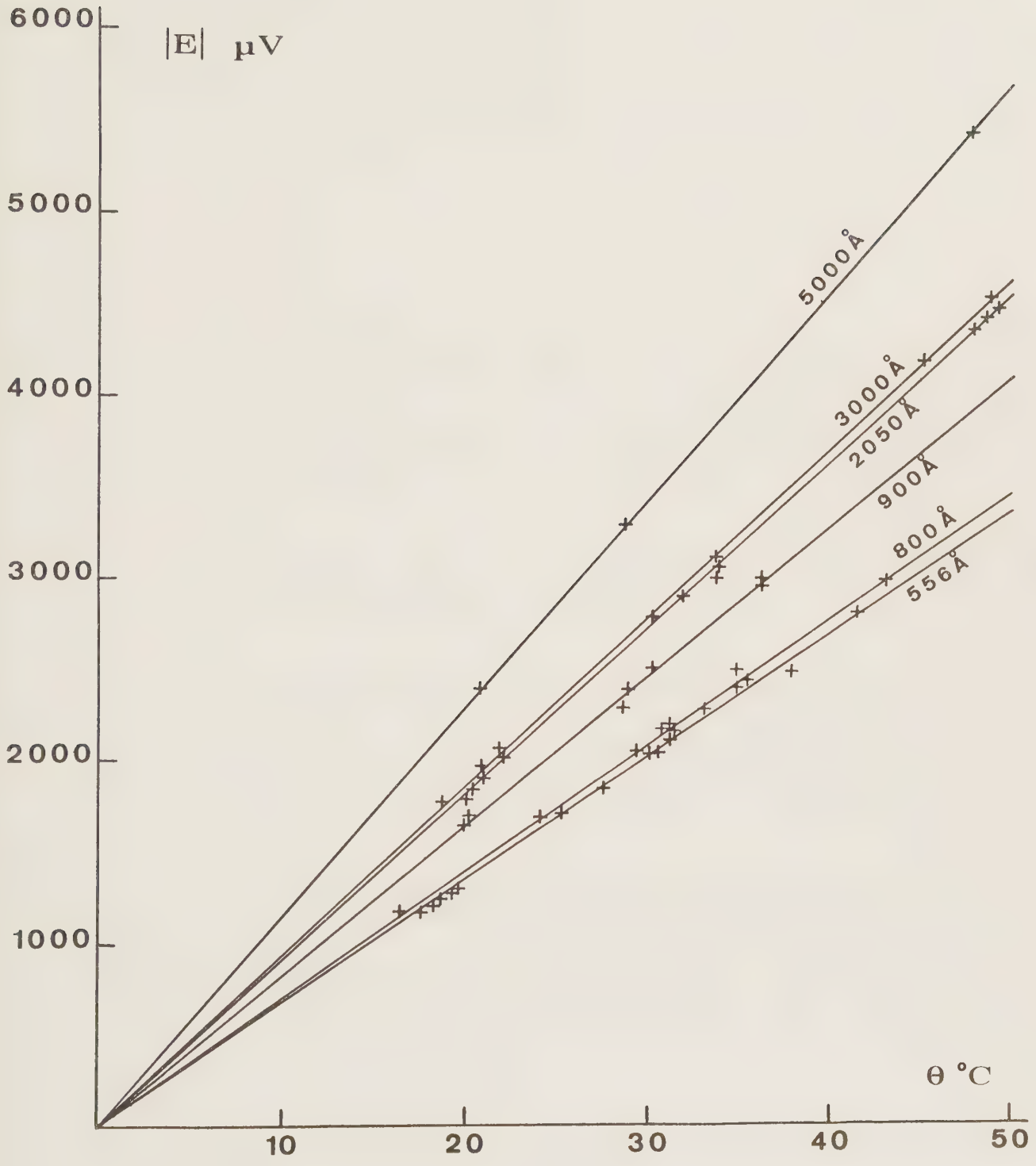

6000
|E| μV
5000
4000
3000
2000
1000
5000Å
3000Å
2050Å
900Å
800Å
556Å
θ °C
10
20
30
40
50

Figure I-9

de la couche de Bi. Comme ce sont les mêmes fils de cuivre qui sont utilisés pour les différentes épaisseurs, il est aisé de conclure que d'une part, quelle que soit l'épaisseur, le Bismuth est toujours négatif, et qu'il est d'autant plus négatif que l'épaisseur de la couche augmente. La variation du pouvoir thermoélectrique Cu massif/Bi mince en fonction de l'épaisseur est donnée par la figure I-10. Cette courbe présente la même allure que celle donnée par Reimer . A partir de 1000 Å, notons que le pouvoir Cu massif/Bi mince croit moins vite et, à 5000 Å, il semble même dépasser la valeur du pouvoir Cu fil/Bi fil qui est de l'ordre de 80 µV/°C[2][37].

2.4 - Etude critique de cette méthode

Nous constatons qu'il est difficile de maintenir constante la température de la soudure froide lorsque la température de la soudure chaude s'élève ainsi qu'il est nécessaire pour obtenir la courbe d'étalonnage d'un thermocouple. Cette dernière ne peut être obtenue qu'en effectuant des corrections permettant de déduire la fem t qui serait recueillie si la soudure froide restait à 0°C.

D'autre part, et ce point est de loin le plus important, la connaissance de la courbe d'étalonnage implique la détermination des températures des "soudures" qui sont ici des températures de surface.

Si l'on veut utiliser les thermocouples en couches minces pour la détermination des températures de surface, il est génant de penser que l'étalonnage de l'appareil, sur lequel on compte pour améliorer de telles mesures, fasse appel à des mesures de même nature. On peut s'attendre à n'avoir pour performances de l'appareil que celles qui ont présidé à la détermination de son étalonnage.

Cette méthode, qui reste en fait un test de notre installation, permet de retrouver en gros des résultats déjà connus sur les propriétés thermoélectriques en couches minces, notamment en ce qui concerne la variation du pouvoir thermoélectrique avec l'épaisseur. Ainsi est renforcé l'intérêt d'une étude systématique qui seule permet de répondre à ces questions : Les propriétés à une épaisseur quelconque sont-elles connues ? Peut-on retrouver les valeurs du massif et à partir de quelle épaisseur ?

Les difficultés de mesure étant précisées, nous présentons dans ce qui suit la méthode qui, à notre sens, présente une certaine amélioration.

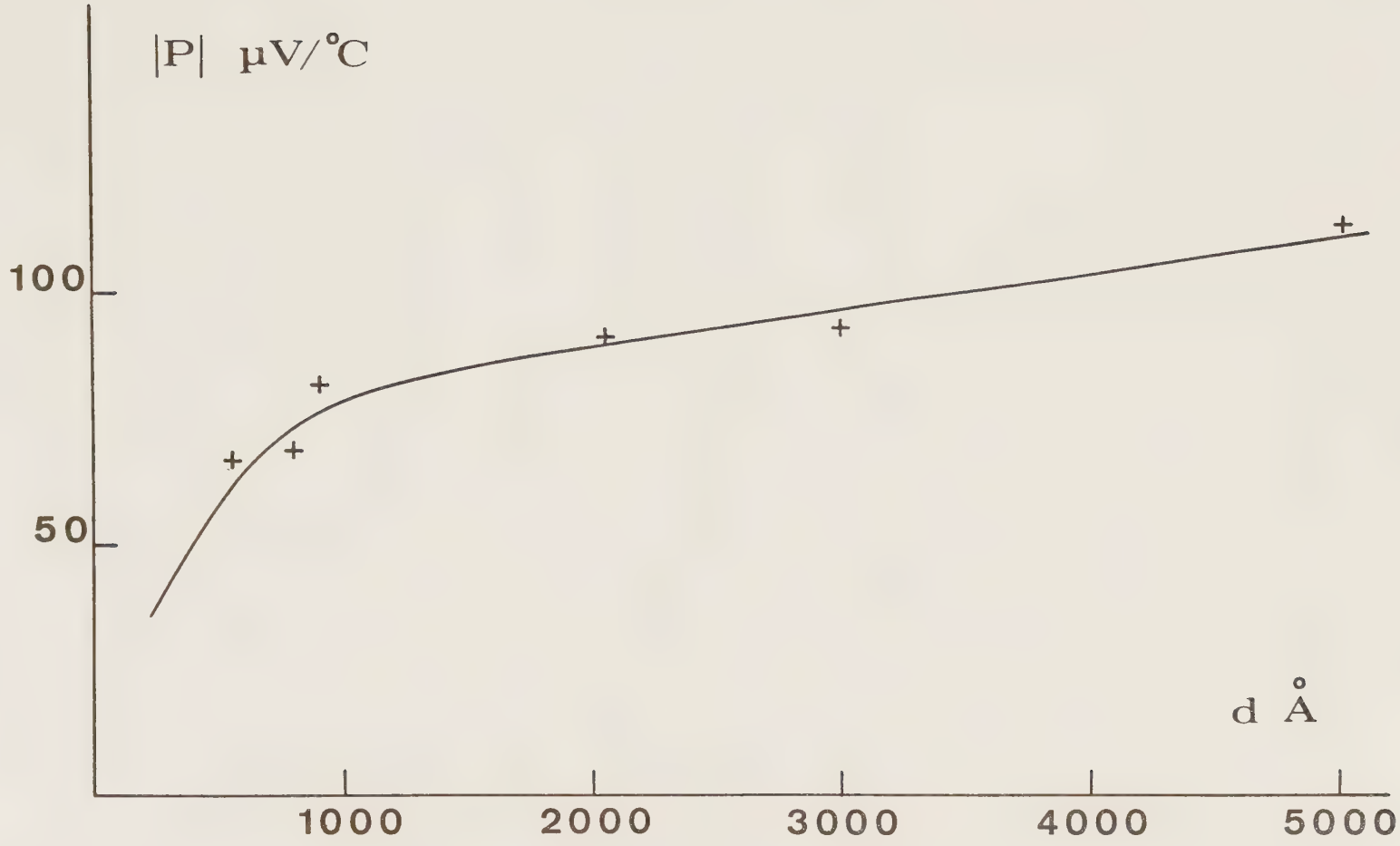


Figure I-10

I.3 - DEUXIEME METHODE DE MESURE

3.1 - Principe de la méthode[62]

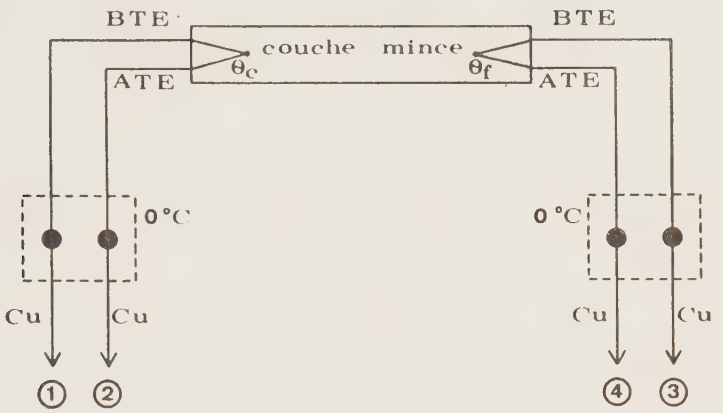


Figure I-11

Comme le montre la figure I-11, à chaque extrémité de la couche mince est serrée la soudure chaude d'un couple BTE-ATE dont la soudure froide est maintenue à 0°C.

Nous émettons l'hypothèse suivante : lorsque l'équilibre thermique est atteint, la soudure chaude du couple BTE-ATE et la zone de la couche mince en contact avec cette dernière sont à la même température. Dans ce cas, le rôle des thermocouples BTE-ATE n'est pas de prendre la température de la surface. Celle-ci peut être bien différente de celle qui existait en l'absence des thermocouples.

Nous considérons les quatre thermocouples suivants :

Thermocouples	Soudure froide	Soudure chaude	Tensions recueillies
BTE-ATE	0°C	θ_c	$E_0^{\theta_c}$ BTE/ATE entre 1 et 2
BTE-ATE	0°C	θ_f	$E_0^{\theta_f}$ BTE/ATE entre 3 et 4
BTE-Bi mince	θ_f	θ_c	$E_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince entre 3 et 1
ATE-Bi mince	θ_f	θ_c	$E_{\theta_f}^{\theta_c}$ ATE/Bi mince entre 4 et 2

Les deux premiers thermocouples servent à la détermination de la température des soudures chaude θ_c et froide θ_f.

La comparaison du Bi en couche mince à deux métaux de référence se fait au moyen des deux derniers thermocouples.

Soit le rapport :

$$\kappa = \frac{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/Bi mince}}{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{ATE/Bi mince}} \qquad |I\text{-}1|$$

que l'on peut encore écrire sous la forme suivante

$$\kappa = \frac{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/ATE} + E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{ATE/Bi mince}}{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{ATE/Bi mince}}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par la différence de température $\theta_c - \theta_f$, il vient

$$\kappa = \frac{a_0 + P'^{\theta_c}_{\theta_f}}{P'^{\theta_c}_{\theta_f}}$$

en posant

$$a_0 = \frac{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/ATE}}{\theta_c - \theta_f}$$

et

$$P'^{\theta_c}_{\theta_f} = \frac{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{ATE/Bi mince}}{\theta_c - \theta_f}$$

On en déduit facilement que :

$$P'^{\theta_c}_{\theta_f} = \frac{a_0}{\kappa - 1}$$

et que

$$\boxed{P_{\theta_f}^{\theta_c} = \frac{a_0}{\kappa - 1} + a_0} \qquad |I\text{-}2|$$

avec $P^{\theta_c}_{\theta_f} = \dfrac{E^{\theta_c}_{\theta_f}\ \text{BTE/Bi mince}}{\theta_c - \theta_f}$

La quantité a_0 peut s'écrire :

$$a_0 = \frac{E^{\theta_c}_{\theta_f}\ \text{BTE/ATE}}{\theta_c - \theta_f} = \frac{E(\theta_c)\ \text{BTE/ATE} - E(\theta_f)\ \text{BTE/ATE}}{\theta_c - \theta_f}$$

En fait la variation de a_0 est très faible si θ_c varie peu, de même que θ_f de telle sorte que a_0 peut être obtenu en prenant sur la table d'étalonnage du couple BTE/ATE les valeurs correspondant aux températures θ'_c et θ'_f (lues sur la table d'étalonnage) les plus proches de θ_c et θ_f.

$$a_0 = \frac{E(\theta'_c)\ \text{BTE/ATE} - E(\theta'_f)\ \text{BTE/ATE}}{\theta'_c - \theta'_f} \qquad |\text{I-3}|$$

Ce calcul montre que le pouvoir thermoélectrique moyen $P^{\theta_c}_{\theta_f}$ peut être connu avec une grande précision puisque interviennent, pour le rapport κ, les fem t qui sont connues au µV près et que les erreurs sur θ_f et θ_c n'entraînent pas de grande variation sur a_0.

La valeur de $P^{\theta_c}_{\theta_f}$ ainsi obtenue est de loin plus précise que celle obtenue directement en divisant la fem t $E^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince par l'intervalle de température $\theta_c - \theta_f$.

Pour passer maintenant au pouvoir relatif à une température donnée, il nous faut une hypothèse supplémentaire.

Nous supposons que la courbe d'étalonnage peut se mettre sous la forme :

$$E_{\text{BTE-Bi mince}}(\theta) = a\theta + b\theta^2 \qquad |\text{I-4}|$$

où a et b sont des constantes

θ : la température de la soudure chaude

E : la fem t recueillie lorsque la température de la soudure froide est à 0°C.

Nous pouvons écrire que :

$$E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/Bi mince} = E(\theta_c)_{\text{BTE/Bi mince}} - E(\theta_f)_{\text{BTE/Bi mince}}$$

ce qui devient avec notre hypothèse

$$E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/Bi mince} = a\theta_c + b\theta_c^2 - a\theta_f - b\theta_f^2 = a(\theta_c-\theta_f) + b(\theta_c^2-\theta_f^2)$$

de sorte que

$$P_{\theta_f}^{\theta_c} = \frac{E_{\theta_f}^{\theta_c}\ \text{BTE/Bi mince}}{\theta_c - \theta_f} = a + b\,(\theta_c+\theta_f) \qquad |\text{I-5}|$$

Le pouvoir thermoélectrique moyen du couple BTE/Bi mince entre les deux températures est alors une représentation linéaire en fonction de la somme des températures des soudures chaude et froide.

$P_{\theta_f}^{\theta_c}$ est calculé au moyen des équations I-1, I-2, I-3

θ_c et θ_f sont déterminées par les deux thermocouples BTE-ATE

La représentation graphique de l'équation I-5 est une droite dont la pente représente le coefficient b et l'ordonnée à l'origine a.

La méthode que nous proposons permet la détermination graphique des coefficients a et b de l'équation (I-4) de la courbe d'étalonnage en fonction de la température sans avoir à la tracer point par point même si les mesures des températures chaude et froide ne sont pas connues avec une grande précision.

L'hypothèse représentant la fem t comme étant du second degré par rapport à la température sera vérifiée à postériori si la courbe $P_{\theta_f}^{\theta_c}(\theta_c+\theta_f)$ est bien une droite.

3.2 - Etude critique de la méthode

Contrairement à la première méthode, les couples thermoélectriques n'ont pas pour objet de relever les températures de surface. Il importe peu qu'ils apportent des perturbations à la carte de température existant avant leur introduction. Ils permettent simplement de comparer le Bi mince à deux métaux de référence en formant des couples thermoélectriques ayant même température des soudures. On souhaite même dans ce cas que ce soit la soudure du couple BTE-ATE qui impose sa température à la portion de la couche mince qui lui est en contact. Ceci est plus facilement réalisable que l'opération inverse.

Cette méthode permet aussi d'avoir une résolution graphique aisée à condition que la courbe d'étalonnage soit une équation algébrique simple. Les quantités intervenant dans ce procédé, notamment le pouvoir moyen, sont connues avec une grande précision.

Nous avons vu déjà que la température de la soudure froide s'élève avec la température de la soudure chaude. Il est alors dans ce cas difficile de procéder à une recherche du coefficient de la courbe d'étalonnage si l'on connait θ_f, θ_c qui représentent deux points d'abscisses alors que les ordonnées ne sont connues que par leur différence. $E_{\theta_f}^{\theta_c}$.

Cette seconde méthode permet de procéder à la recherche des coefficients a et b par le calcul puisque à l'abscisse $\theta_c+\theta_f$ correspond l'ordonnée $P_{\theta_f}^{\theta_c}$.

Nous retiendrons cette méthode pour la suite de ce travail et nous l'avons appliquée à des couches de Bismuth non recuites au préalable ce qui est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

Propriétés thermoélectriques des lames non recuites

II.1 - INFLUENCE DE LA NATURE DES CONTACTS[63]

Si les plages extrêmes de la lame support restent isothermes malgré l'introduction des thermocouples BTE-ATE, ces derniers peuvent être serrés sur des contacts évaporés situés aux extrémités de la couche mince. Dans ces conditions, il est possible de mener l'étude sans remise à l'air après la préparation de la lame mince.

Nous devons nous assurer de ce que l'introduction des contacts évaporés ne perturbe pas la chaine thermoélectrique. A cet effet, nous avons comparé les valeurs obtenues pour le pouvoir thermoélectrique dans les trois cas suivants : les thermocouples BTE/ATE sont serrés aux extrémités de la lame

A. sur des contacts en Or,

B. sur des contacts en Bismuth,

C. directement sur la couche mince.

Les résultats montrent que les pouvoirs obtenus dans les cas B et C sont identiques ; mais qu'ils diffèrent de ceux obtenus en A. Les contacts en Or, en effet, bien que bons conducteurs et peu oxydables à la remise à l'air, présentent l'inconvénient de fluer à travers la couche de Bismuth. Après un certain temps, les extrémités de la couche de Bi présentent un reflet doré indiquant le fluage de l'Or.

La différence devrait apparaître même avec un "contact" ne présentant pas cet inconvénient. En effet, il suffit que la température de la soudure du thermocouple BTE-ATE soit différente de celle "contact" couche mince pour que le pouvoir thermoélectrique "contact" couche mince intervienne. Pour préciser cet effet, considérons la chaine thermoélectrique représentée par la figure suivante.

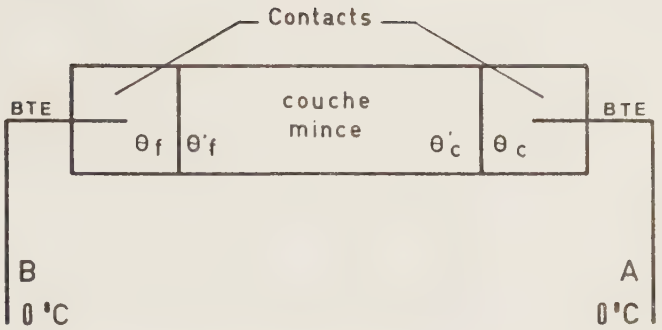


Figure II-1

La tension recueillie entre les points A et B est alors donnée par

$$E_A - E_B = \left[E_{BTE}(\theta_c) - E_{"contact"}(\theta_c)\right] + \left[E_{"contact"}(\theta'_c) - E_{Bi\ mince}(\theta'_c)\right]$$
$$+ \left[E_{Bi\ mince}(\theta'_f) - E_{"contact"}(\theta'_f)\right] + \left[E_{"contact"}(\theta_f) - E_{BTE}(\theta_f)\right]$$

on ne change rien à cette expression en ajoutant la quantité :

$$- E_{Bi\ mince}(\theta_c) + E_{Bi\ mince}(\theta_c) + E_{Bi\ mince}(\theta_f) - E_{Bi\ mince}(\theta_f)$$

Il vient alors :

$$E_A - E_B = E^{\theta_c}_{\theta_f}\ BTE - E^{\theta_c}_{\theta_f}\ Bi\ mince + E^{\theta'_c}_{\theta_c}\ contact - E^{\theta'_c}_{\theta_c}\ Bi\ mince + E^{\theta_f}_{\theta'_f}\ contact$$
$$- E^{\theta_f}_{\theta'_f}\ Bi\ mince$$

Soit :

$$E_A - E_B = E^{\theta_c}_{\theta_f}\ BTE/Bi\ mince + \{E^{\theta'_c}_{\theta_c}\ "contact"/Bi\ mince + E^{\theta_f}_{\theta'_f}\ "contact"/Bi\ mince\}$$

Le terme entre crochets représente la perturbation due à l'introduction de contacts dans la chaine thermoélectrique.

θ'_c étant une température supérieure à l'ambiant, au point chaud, le thermocouple pompe de la chaleur et l'on a $\theta'_c > \theta_c$.

θ_f étant plus froide que l'ambiant, le thermocouple à la soudure froide apporte de la chaleur et dans ce cas $\theta'_f < \theta_f$.

Dans le cas général le "contact" est positif par rapport à la couche mince de Bismuth et,d'après ce que nous avons dit des températures, les deux termes rendant compte de la perturbation s'ajoutent et sont positifs. La femt recueillie est alors plus grande que celle attendue entre les températures Θ_f et Θ_c. La perturbation est d'autant plus importante que le pouvoir "contact"/Bi mince est grand, ce qui est le cas pour les contacts en or. En choisissant des contacts en Bismuth, comme dans le cas B, pour des couches suffisamment épaisses, le pouvoir "contact"/Bi mince sera faible. Nous expliquons ainsi pourquoi les résultats pour B et C sont peu différents.

Cependant, même avec des contacts en Bismuth, le pouvoir "contact"/Bi mince augmentera d'autant plus que les couches à étudier seront minces.

En vue de supprimer ces tensions parasites, dans la suite de ce travail, les thermocouples seront serrés directement sur la couche mince de Bismuth.

II.2 - PROCESSUS DE LA MANIPULATION

Nous disposons à l'intérieur de l'enceinte à vide des deux pièces de cuivre servant de sources de chaleur chaude et froide. Chaque extrémité de la lame support en Vycor est prise dans la rainure ménagée dans chaque pièce de cuivre. Un cache en mica placé contre la lame support fixe la géométrie de la couche mince.

Le Bismuth en morceaux (Johnson Mathey) est évaporé sous une pression de 4.10^{-8} mm de Hg. Nous laissons évoluer la lame ainsi formée durant 24 h au minimum.

Au cours d'une remise à l'air assez rapide, 1/2 h environ, les thermocouples BTE/ATE sont mis au contact des extrémités de la couche mince et sont serrés au moyen de couvercles en cuivre ainsi que le montre les figures II-2 et II-3. Une lamelle de mica placée entre le couvercle et la soudure du couple BTE/ATE évite tout court-circuit. Chaque extrémité de la lame se trouve ainsi emprisonnée dans un manchon de cuivre. L'un d'eux est maintenu autour de 0°C par la circulation du réfrigérant, l'autre est porté à des températures allant de l'ambiant jusqu'à 200°C, température limite que nous nous sommes fixés pour cette partie. L'importance des pièces de cuivre permet de penser que la couche mince en contact avec la soudure du BTE/ATE est à la même température que cette dernière quand l'équilibre thermique est atteint.

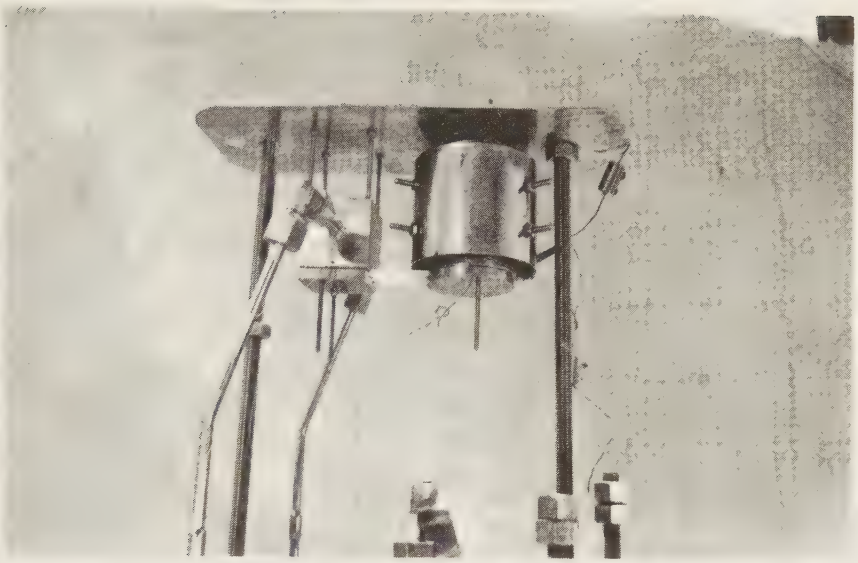


Figure II-2

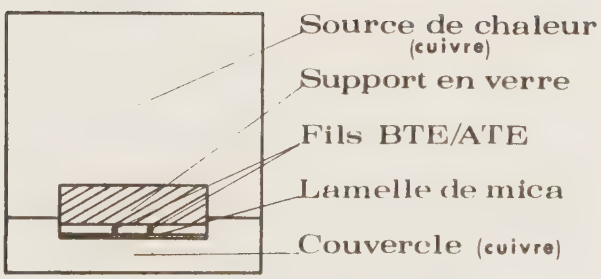


Figure II-3

Pour chaque lame étudiée, nous faisons varier la température de la source chaude très lentement, 3°C/heure environ, en marquant des paliers suffisamment longs pour que l'équilibre thermique puisse être atteint. Dans ce cas encore, comme nous l'avons déjà vu, la température de la source froide s'élève en même temps que celle de la source chaude.

Pour chaque palier de température chaude θ_c, on peut obtenir deux équilibres thermiques : le premier en supprimant toute circulation de réfrigérant, le second avec circulation du réfrigérant dans la source froide. Les relevés des mesures ne sont effectués qu'à l'équilibre thermique. Nous admettons que ce dernier est établi lorsque l'enregistrement des températures θ_f et θ_c sur le potentiomètre reste identique à lui-même pendant plus d'une heure. Nous notons alors les valeurs $E_{BTE/ATE}(\theta_c)$, $E_{BTE/ATE}(\theta_f)$, $E_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince et $E_{\theta_f}^{\theta_c}$ ATE/Bi mince, mesurées au moyen du potentiomètre manuel au µV près.

Les deux premières mesures servent à la détermination des températures θ_c et θ_f. Elles contribuent aussi à la détermination de a_0. Les deux autres mesures interviennent pour former le rapport κ. Il est alors possible de calculer le pouvoir thermoélectrique moyen $P_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince par la méthode exposée précédemment.

Pour toutes les lames étudiées, nous faisons subir à la soudure chaude un cycle de température de l'ambiant à la valeur maximum puis retour à l'ambiant.

II.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX[63][64][65]

3.1 - Détermination des coefficients a et b

Nous traçons la courbe du pouvoir thermoélectrique moyen $P_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince en fonction de la somme des températures chaude et froide $\theta_c+\theta_f$ pour des lames dont l'épaisseur varie de 100 à 6800 Å. Les courbes obtenues sont des droites ce qui justifie à postériori l'hypothèse que la femt du couple BTE/Bi mince peut se mettre sous la forme $a\theta+b\theta^2$.

Les pentes de ces droites nous donnent les valeurs b et les ordonnées à l'origine a.

Comme le montre la figure II-4, le coefficient b est positif pour les lames épaisses alors qu'il devient négatif pour les lames plus minces. Le changement de signe de ce coefficient se produit autour de 1000 Å.

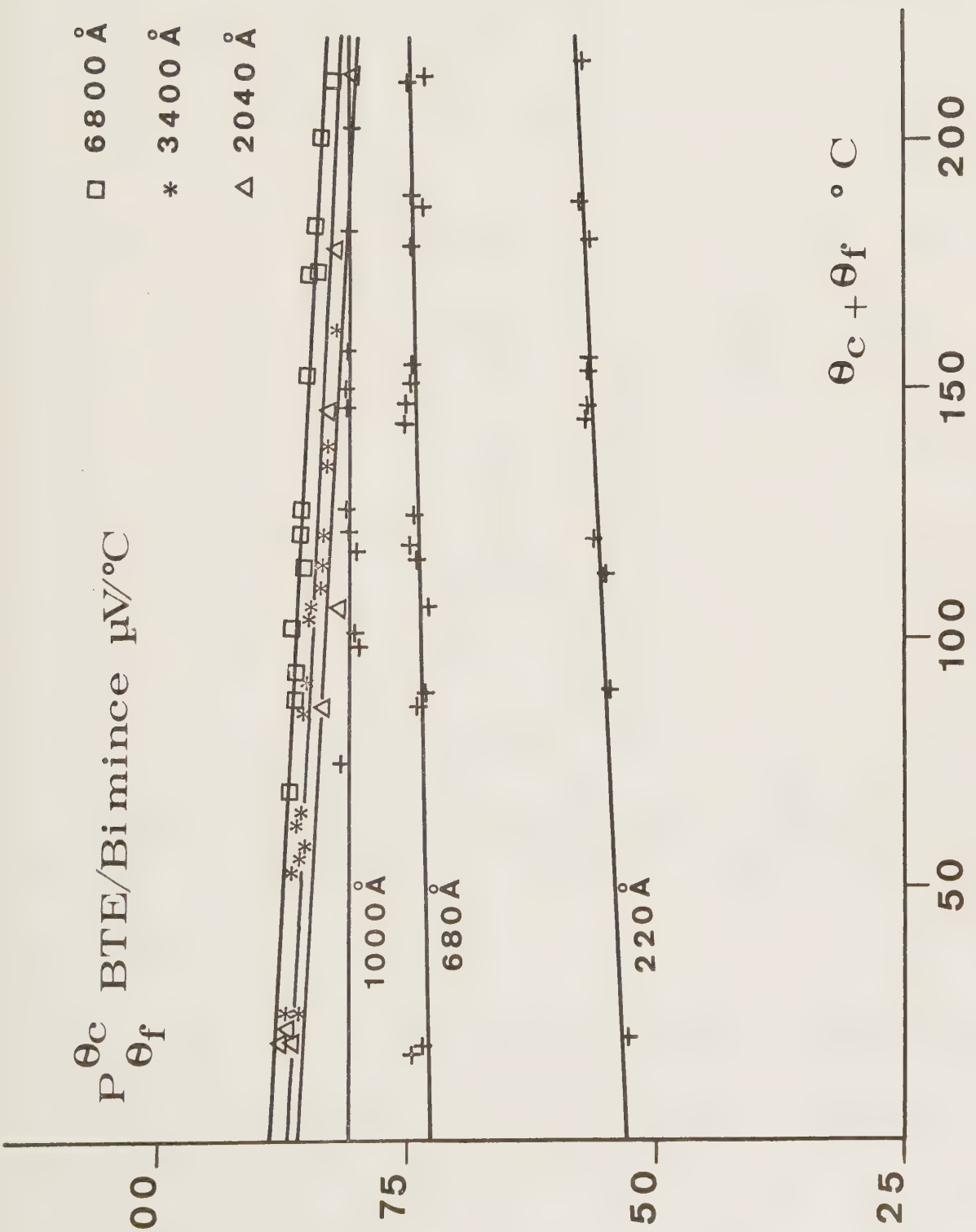

□ 6800 Å
* 3400 Å
△ 2040 Å
$P^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince µV/°C
100
75
50
25
1000 Å
680 Å
220 Å
50
100
150
200
$\theta_c + \theta_f$ °C

Figure II-4

De plus, le coefficient a, ordonnée à l'origine, décroit lorsque l'épaisseur de la couche de Bismuth diminue.

Les valeurs des coefficients a et b, pour différentes épaisseurs, sont consignées dans le tableau II-1.

Au-dessus de 2000 Å, alors que a croît avec l'épaisseur, b reste constant.

épaisseur Å	a µV/°C	b 10^2 µV(°C)$^{-2}$
6 800	89	- 2,5
5 460	88,5	- 2,4
3 400	87	- 2,5
2 040	86	- 2,5
1 000	81	0
680	73	+ 1,5
224	54	+ 2
100	38	+ 0,75

Tableau II-1

3.2 - Courbe d'étalonnage et effet Seebeck

La connaissance des coefficients a et b permet de tracer la courbe d'étalonnage, c'est-à-dire la force électromotrice thermoélectrique du couple BTE/Bi mince lorsque la soudure chaude est à la température θ, la soudure froide restant toujours à 0°C. Dans ce cas, on a :

$$E_{\text{BTE/Bi mince}}(\theta) = a\theta + b\theta^2$$

Pour les différentes épaisseurs étudiées, le réseau de ces courbes est donné par la figure II-5. Les points expérimentaux sont obtenus pour la valeur θ_c en ajoutant à la valeur mesurée $E_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince, la valeur $E_{\text{BTE/Bi mince}}(\theta_f)$ calculée comme suit :

$$E_{\text{BTE/Bi mince}}(\theta_f) = a\theta_f + b\theta_f^2$$

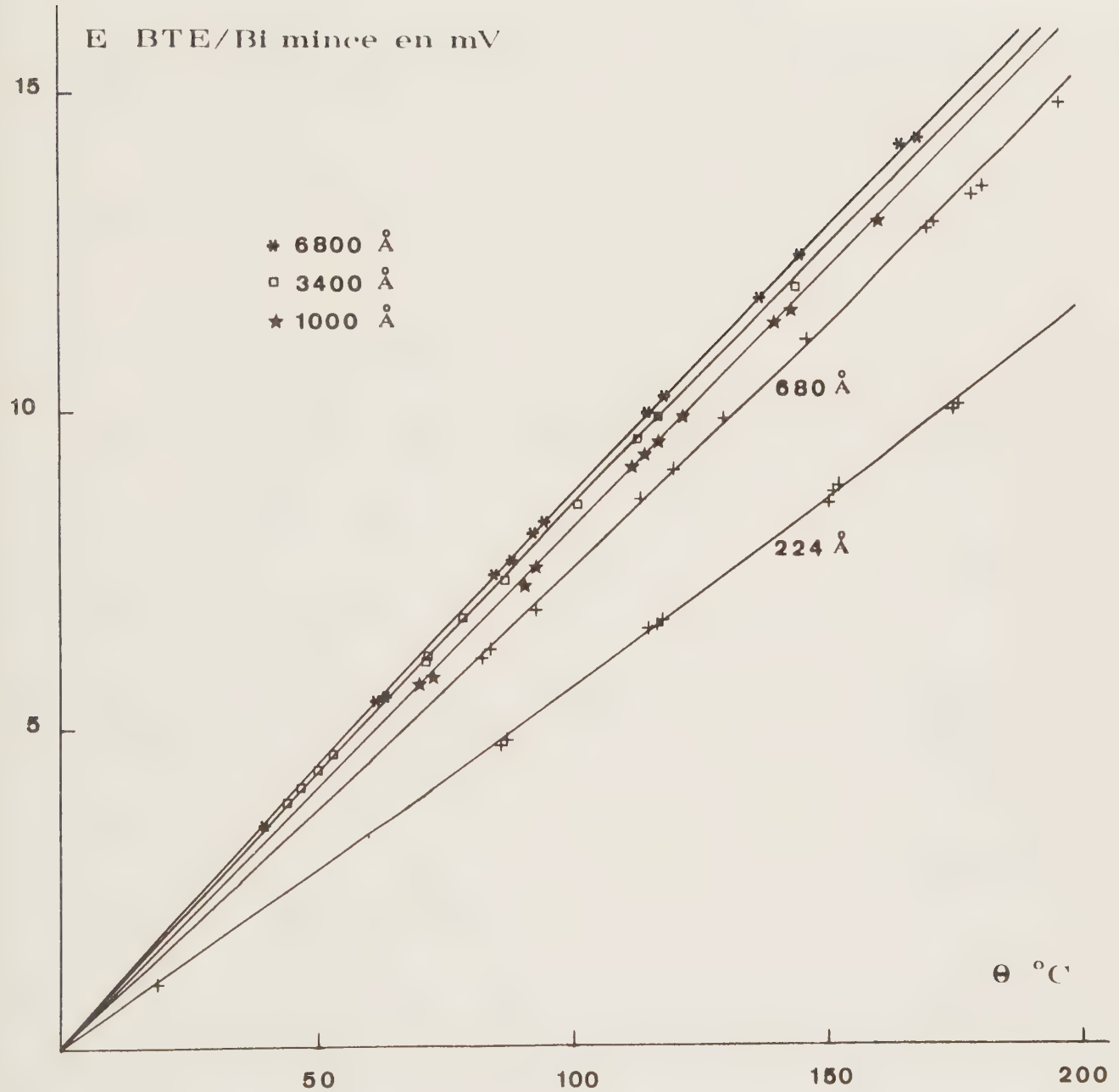

E BTE/Bi mince en mV
15
10
5
* 6800 Å
□ 3400 Å
★ 1000 Å
680 Å
224 Å
θ °C
50
100
150
200

Figure II-5

Lorsque l'on compare les courbes d'étalonnage pour deux épaisseurs données, la femt correspondant à la plus grande épaisseur est toujours supérieure à l'autre. Cela signifie,que pour toute température, le Bi est d'autant plus négatif que l'épaisseur de la couche est grande.

Le réseau de courbes se resserre d'autant plus que l'épaisseur augmente. Les courbes obtenues ont une concavité très faible tournée vers le bas pour les grandes épaisseurs et une aussi faible vers le haut pour les faibles épaisseurs.

L'équation algébrique rend bien compte de l'ensemble des résultats expérimentaux recueillis.

3.3 - Pouvoir thermoélectrique

La courbe d'étalonnage étant connue sous une forme algébrique, il est aisé de déterminer le pouvoir thermoélectrique relatif en dérivant par rapport à la température. Il est ici donné par :

$$P_{BTE/Bi\ mince}(\theta) = a+2b\theta$$

a et b dépendant de l'épaisseur.

La variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température est pour une épaisseur donnée une droite de pente 2b et d'ordonnée à l'origine a. Ce réseau de courbe se déduit du réseau $P^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince en fonction de $\theta_c+\theta_f$ par une affinité suivant l'axe des températures.

Les valeurs du pouvoir relatif pour les différentes épaisseurs et à différentes températures sont données dans le tableau II-2.

Les courbes de la figure II-6 et II-7 représentent la variation en fonction de l'épaisseur du pouvoir $P_{BTE/Bi\ mince}$ pour différentes températures. La figure II-8 donne la variation du pouvoir $P_{ATE/Bi\ mince}$ en fonction de l'épaisseur pour 100°C, température moyenne du domaine de température étudié.

La variation du pouvoir relatif du couple BTE/Bi mince à 0°C et 50°C et celle du couple ATE/Bi mince à 100°C présente une allure identique à celle donnée par Reimer pour des températures de soudures froide et chaude respectivement de 16 et 50°C.

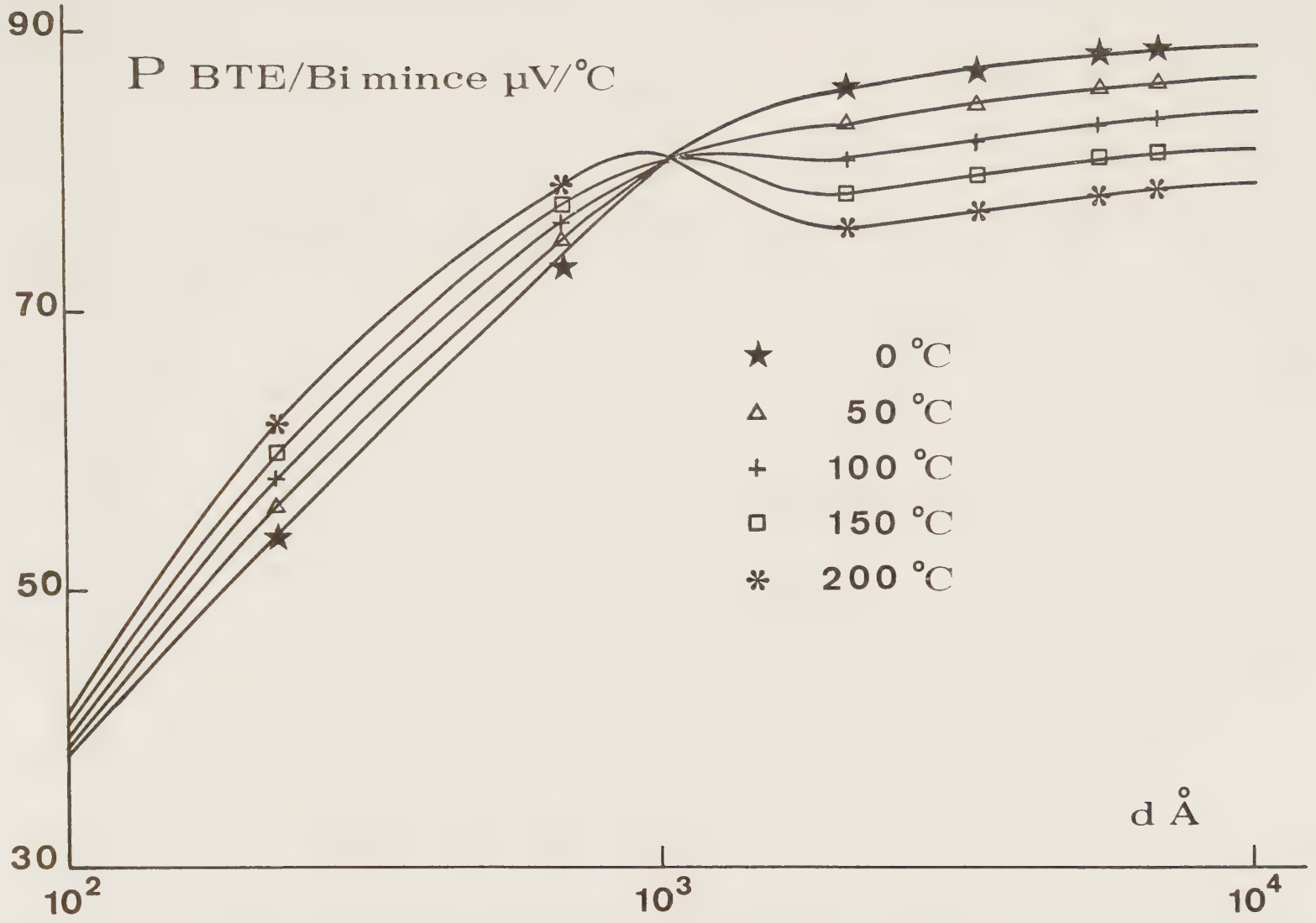

P BTE/Bi mince µV/°C
90
70
50
30
0 °C
50 °C
100 °C
150 °C
200 °C
d Å
10²
10³
10⁴

Figure II-6

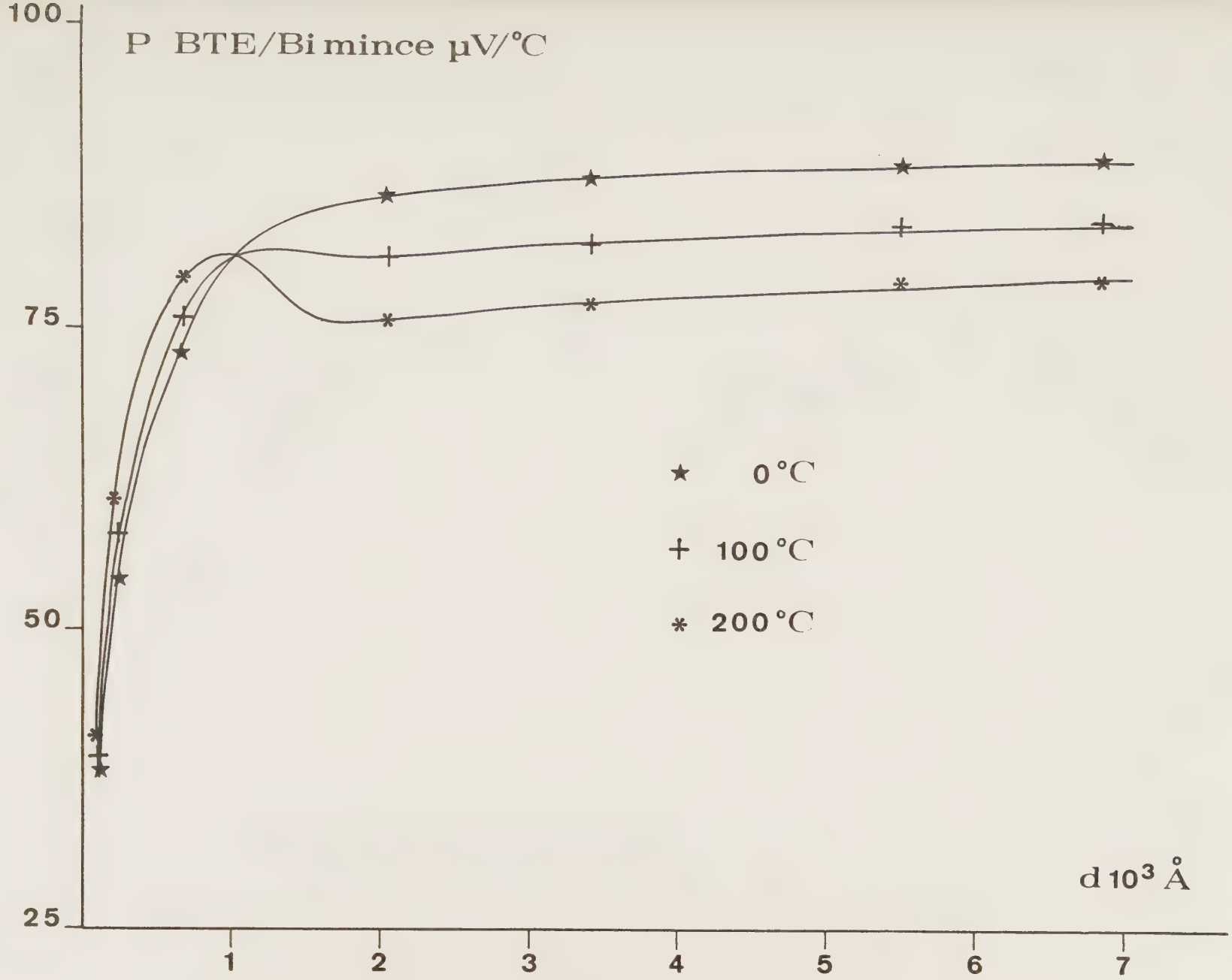


Figure II-7

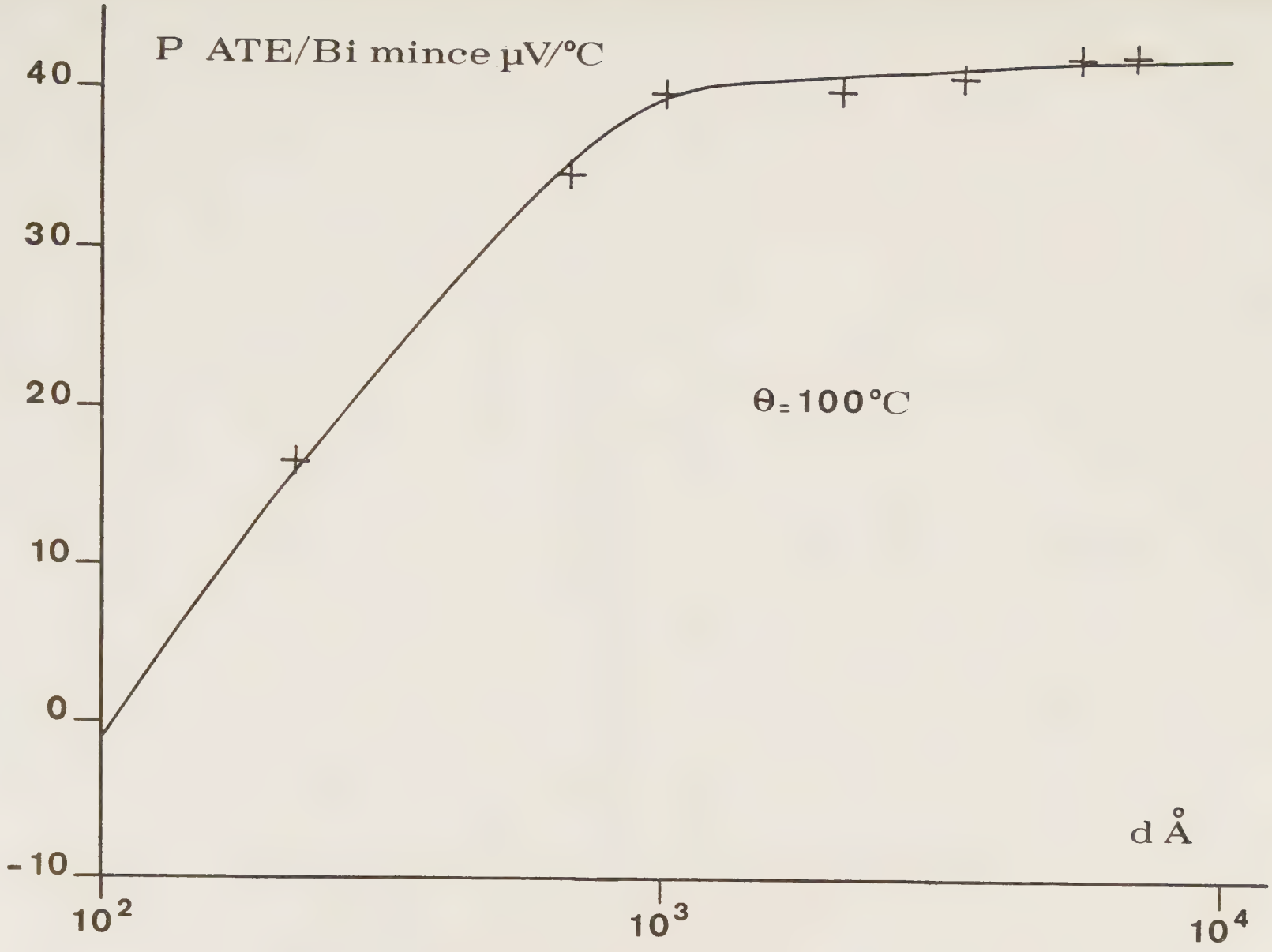


Figure II-8

épaisseur	P BTE/Bi mince µV/°C				
Å	0°C	50°C	100°C	150°C	200°C
6 800	89	86,5	84	81,6	79
5 460	88,5	86,1	83,7	81,3	78,9
3 400	87	84,5	82	79,5	77
2 040	86	83,5	81	78,5	76
1 000	81	81	81	81	81
680	73	74,5	76	77,5	79
224	54	56	58	60	62
100	38	38,75	39,5	40,25	41

Tableau II-2

Par contre, pour le couple BTE/ATE, ces courbes présentent des anomalies légèrement au-dessous de 1000 Å pour des températures supérieures à 100°C.

Il a d'ailleurs été observé pour le bismuth en couche mince[20][41] que les courbes traduisant la variation avec l'épaisseur de la résistance, du coefficient de Hall, du coefficient de magnétorésistance et de la sensibilité à la contrainte présentaient des points particuliers se situant tous entre 900 et 1500 Å.

Au-dessus de 2000 Å, le pouvoir varie peu avec l'épaisseur.

3.4 - Effet Peltier

Nous avons montré au premier chapitre que le coefficient Peltier est déduit de l'effet Seebeck par la formule :

$$\pi \text{ BTE/Bi mince } (T) = T \frac{dE}{dT}$$

où T représente la température absolue.

Avec nos résultats, nous pouvons écrire que :

$$\pi \text{ BTE/Bi mince } (T) = T(a+2b\theta)$$

Compte tenu des valeurs trouvées pour les coefficients a et b, les différentes valeurs obtenues pour le coefficient Peltier relatif en fonction de l'épaisseur et de la température sont consignées dans le tableau II-3 ci-dessous :

épaisseurs Å	π(T) mV				
	0°C 273°K	50°C 323°K	100°C 373°K	150°C 423°K	200°C 473°K
6 800	24,29	27,94	31,33	34,47	37,37
5 460	24,16	27,81	31,22	34,39	37,32
3 400	23,75	27,29	30,59	33,63	36,42
2 040	23,48	26,97	30,21	33,21	35,95
1 000	22,11	26,16	30,21	34,26	38,31
680	19,93	24,06	28,35	32,78	37,37
224	14,74	18,09	21,63	25,38	29,33
100	10,37	12,52	14,73	17,03	19,39

Tableau II-3

La variation en fonction de la température (figure II-9) montre,qu'à partir d'une certaine épaisseur,on est conduit à une saturation. Celle, en fonction de l'épaisseur (figure II-10) fait apparaître, autour de 1000 Å des maximums d'autant plus marqués que la température est élevée dès que la température dépasse 100°C.

3.5 - Effet Thomson

De la même façon que pour le paragraphe précédent, le coefficient Thomson est déduit de la courbe d'étalonnage. La différence entre les coefficients Thomson du BTE et du Bismuth est donnée par la formule (chapitre I)

$$\mu = \mu \text{ BTE} - \mu \text{ Bi mince} = T \frac{d^2E}{dT^2}$$

soit ici $\mu = 2bT$

Les valeurs de μ, pour différentes températures et pour les épaisseurs étudiées sont données dans le tableau II-4.

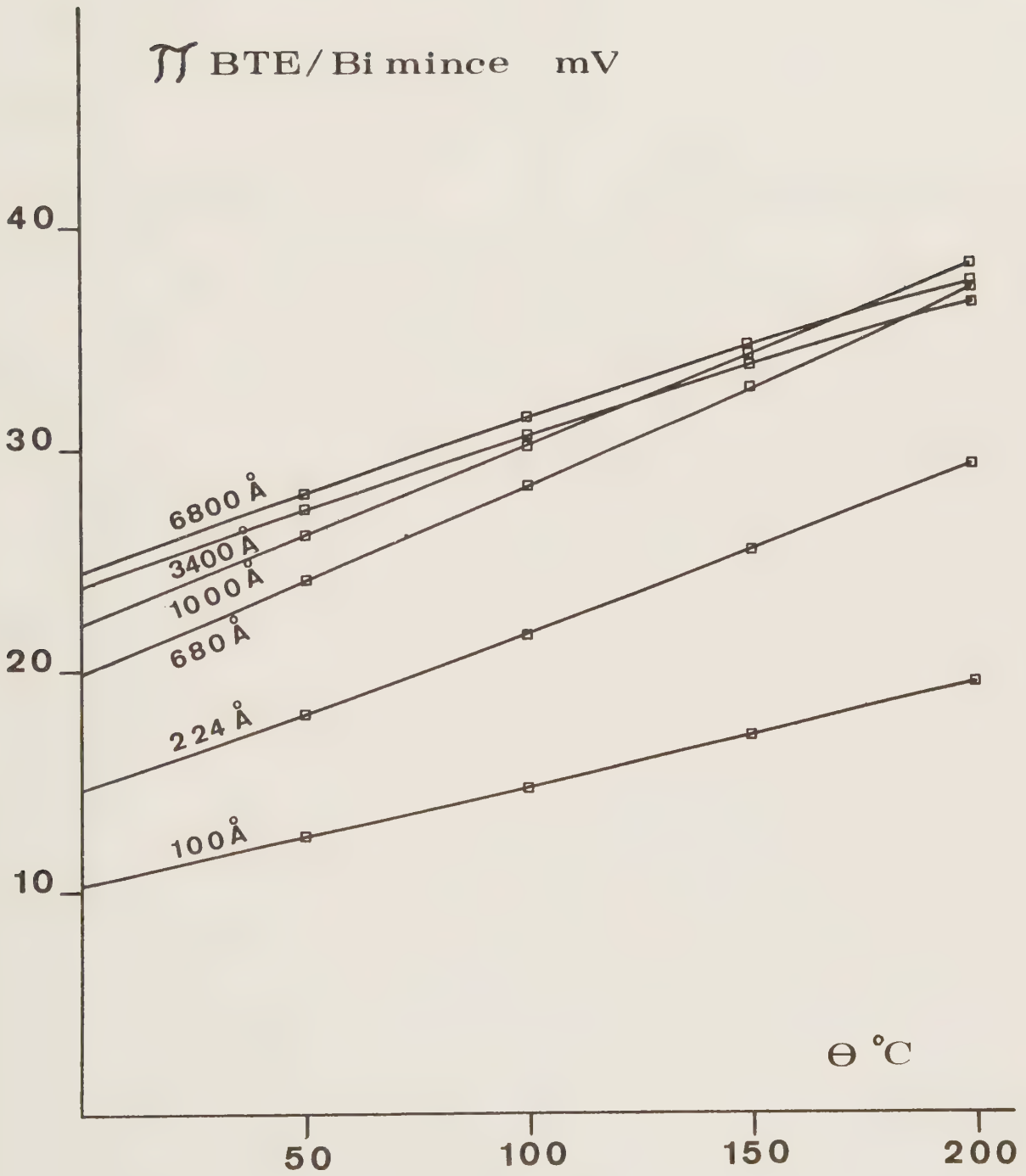

Π BTE/Bi mince mV
40
30
20
10
6800 Å
3400 Å
1000 Å
680 Å
224 Å
100 Å
θ °C
50
100
150
200

Figure II-9

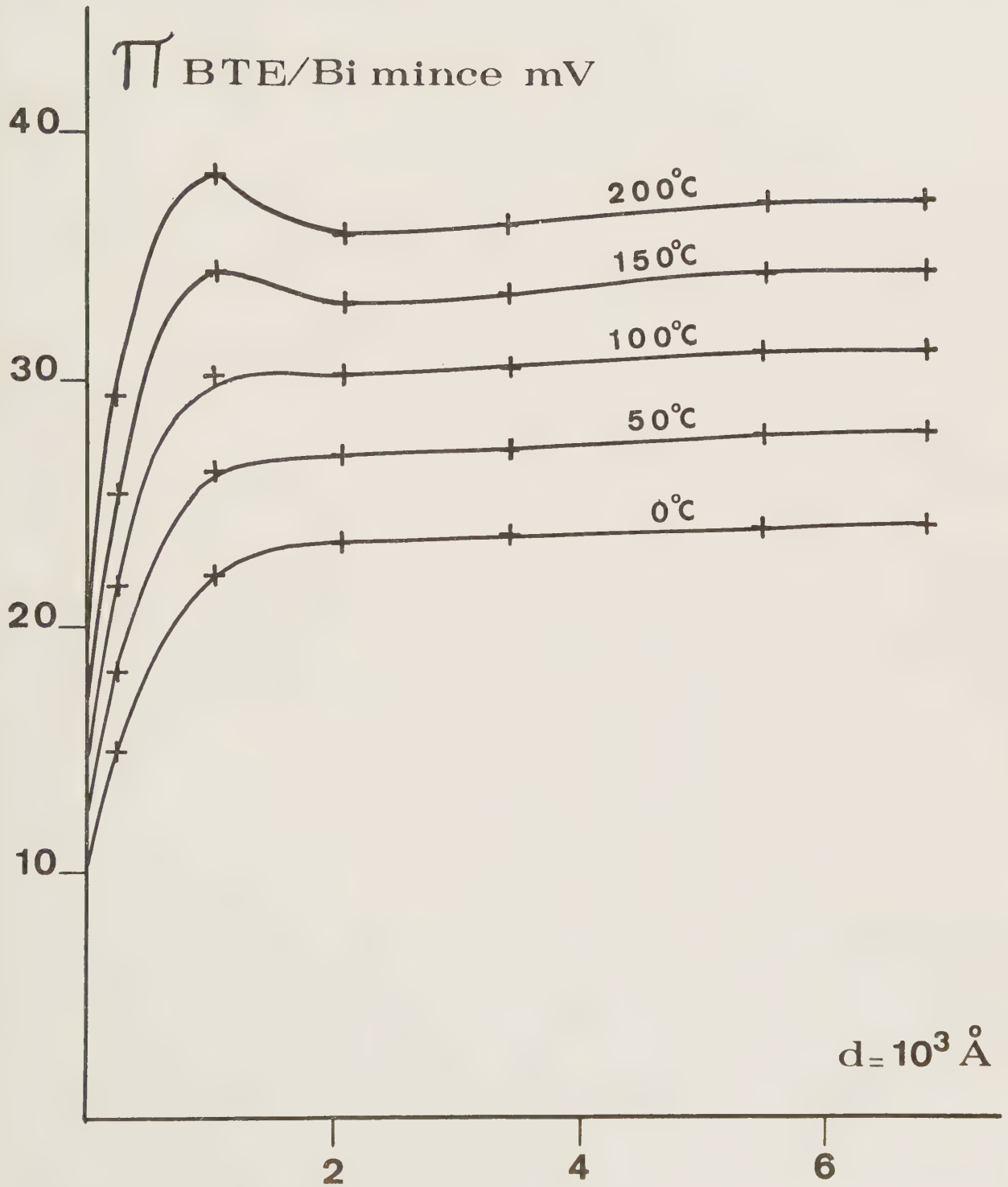


Figure II-10

épaisseurs Å	μ μV/°C				
	0°C 273°K	50°C 323°K	100°C 373°K	150°C 423°K	200°C
6 800	- 13,65	- 16,15	- 18,65	- 21,15	- 23,65
5 460	- 13,10	- 15,5	- 17,91	- 20,3	- 22,7
3 400	- 13,65	- 16,15	- 18,65	- 21,15	- 23,65
2 040	- 13,65	- 16,15	- 18,65	- 21,15	- 23,65
1 000	0	0	0	0	0
680	+ 8,19	+ 9,69	+ 11,2	+ 12,7	+ 14,2
224	+ 10,92	+ 12,92	+ 14,92	+ 16,92	+ 18,92
100	+ 4,1	+ 4,85	+ 5,6	+ 6,35	+ 7,1

Tableau II-4

Au-dessus de 2000 Å, ce coefficient ne dépend plus de l'épaisseur et sa valeur est d'autant plus faible que la température augmente (figure II-11).

La variation de l'effet Thomson relatif en fonction de l'épaisseur pour différentes températures (figure II-12) fait apparaître autour de 200 Å des maximums d'autant plus marqués que la température est élevée. Ce réseau de courbes se recoupe pour 1000 Å, épaisseur pour laquelle les coefficients Thomson du BTE et du Bi sont égaux.

II.4 - CONCLUSION

Nous avons, dans ce chapitre, appliqué la méthode de mesure proposée. Les résultats obtenus justifiant à postériori la détermination des coefficients permettent de donner la courbe d'étalonnage sous une forme algébrique simple. Il est alors possible de déduire de ces équations,qui sont en accord avec les résultats expérimentaux, la dépendance du pouvoir thermoélectrique, des coefficients Peltier et Thomson en fonction de l'épaisseur et de la température.

L'objet du chapitre suivant est de confronter les résultats obtenus pour le pouvoir thermoélectrique à la théorie de Justi et coll. que nous avons présentée au chapitre II de la première partie.

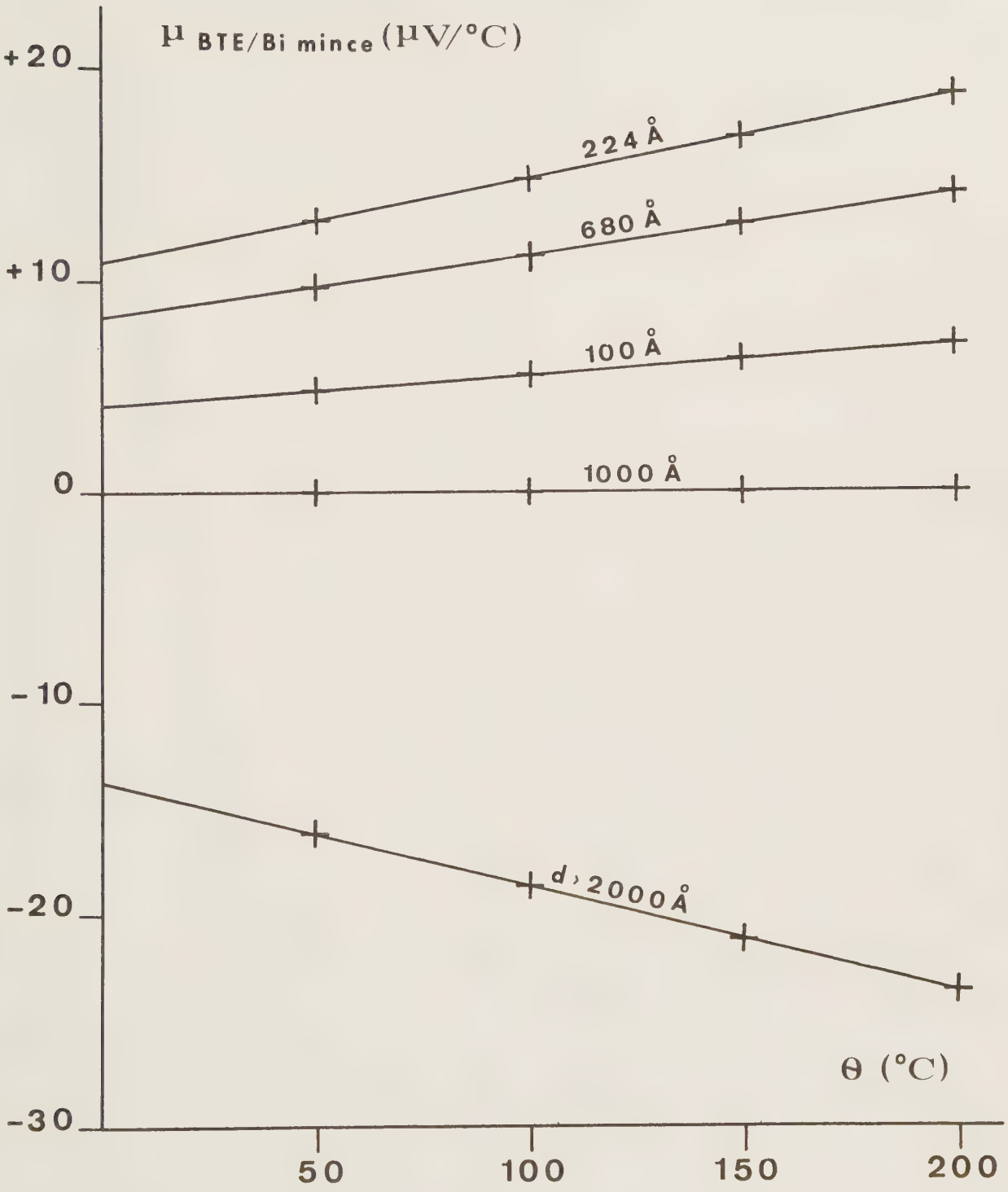

μ BTE/Bi mince (μV/°C)
+20
+10
0
-10
-20
-30
224 Å
680 Å
100 Å
1000 Å
d > 2000 Å
θ (°C)
50
100
150
200

Figure II-11

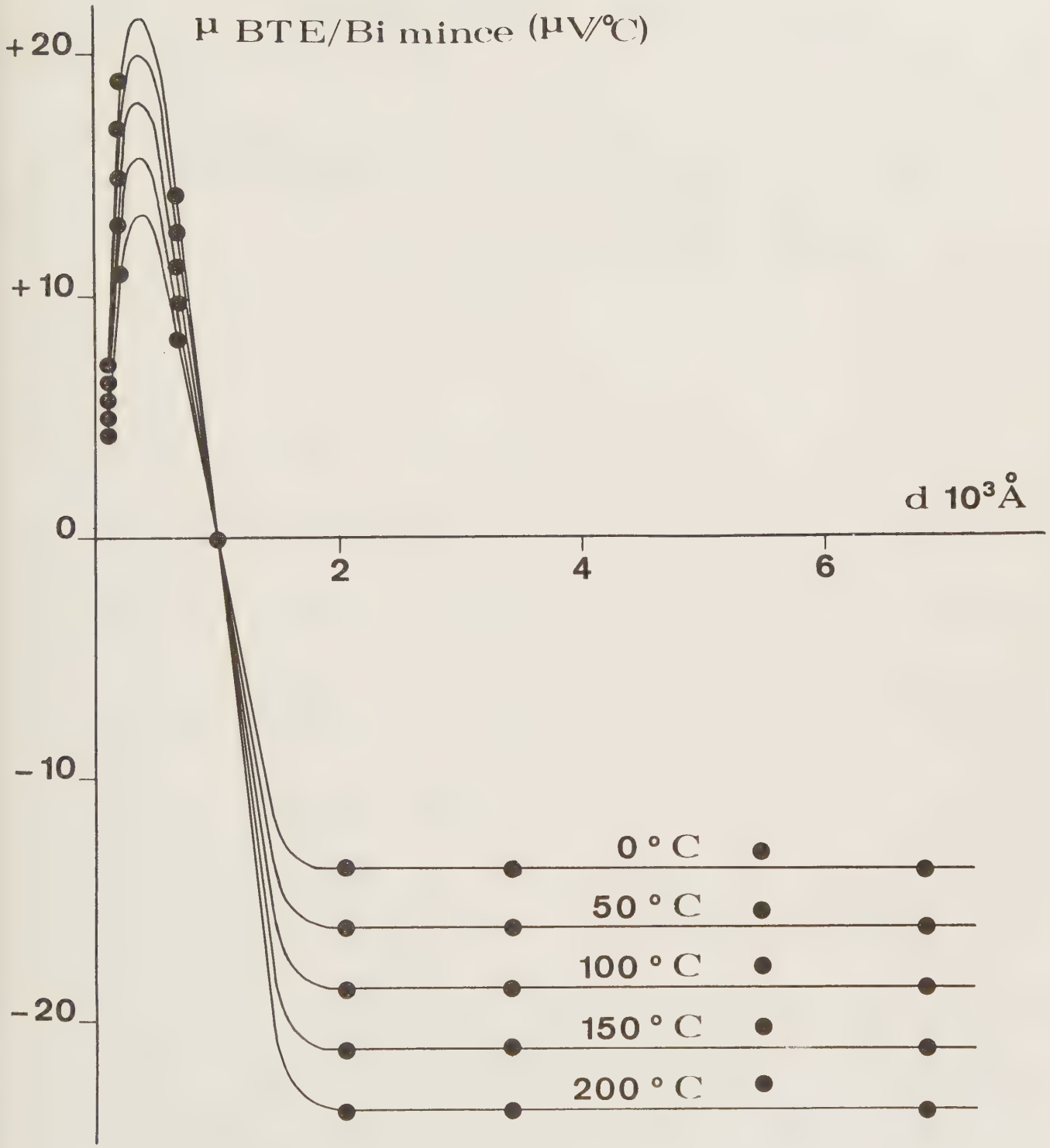


Figure II-12

Chapitre III

Confrontation des résultats expérimentaux avec la théorie de Justi

III.1 - CAS DES GRANDES EPAISSEURS

Nous avons déjà montré au chapitre II que, d'une manière générale, dans le cas des grandes épaisseurs :

$$\phi_{mince} = \phi_{\infty} \left[1 - \frac{3}{8\kappa} \frac{U}{U+V} \left(1 + \frac{p+q}{2}\right)\right] \qquad |III\text{-}1|$$

D'autre part, en appelant P le pouvoir relatif BTE / Bi mince et P_{∞} ce même pouvoir relatif lorsque l'épaisseur de la couche de Bi augmente indéfiniment, on est conduit à la relation :

$$P.d = P_{\infty}.d - \frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} U\lambda\left(1 - \frac{p+q}{2}\right) \qquad |III\text{-}2|$$

Dans le modèle simple de l'électron libre : V = 1 et U = 2 suivant la théorie de Bloch[80] ; p et q étant les coefficients de réflexions sur les parois de la couche mince.

Nous avons déterminé expérimentalement le pouvoir relatif du Bismuth en couche mince par rapport au BTE. Aussi utiliserons-nous la formule III-2. Les lames d'épaisseurs différentes doivent être considérées à la même température T pour que le produit du pouvoir relatif par l'épaisseur soit une fonction linéaire de l'épaisseur. La pente de cette droite conduit à la détermination de P_{∞} ; l'ordonnée à l'origine doit être négative car e représente ici les valeurs absolues de la charge de l'électron.

1.1 - Recherche de P_∞ et de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

1.11 - Pour une température donnée

Nous considérons tout d'abord les lames prises à la température T = 373°K qui correspond à la moyenne du domaine de température étudié.

La représentation, donnée par la figure III-1, du produit Pd en fonction de d est une droite, du moins pour les épaisseurs suffisamment grandes.

La valeur de P_∞, obtenue graphiquement, est dans ce cas de 85 µV/°C. L'ordonnée à l'origine est bien négative ; sa valeur absolue est de 10 000 Å.µV/°C

La loi expérimentale est donc la suivante :

$$P.d \text{ (en } \mu V/°C \times Å) = 85\ d(Å) - 10\ 000 \qquad |III\text{-}3|$$

P est alors exprimé en µV/°C et d en Å.

Le tableau III-1 permet la comparaison entre les valeurs mesurées et celles calculées au moyen de l'équation III-3.

épaisseurs Å	P BTE/Bi mince mesuré	P.d mesuré	85d - 10 000 calculé
6 800	84	571 200	568 000
5 460	83,7	457 000	454 100
3 400	82	278 400	279 000
2 040	81	165 240	163 400
1 000	81	81 000	75 000
680	76	51 680	47 800
224	58	13 992	9 040
100	39,5	3 950	- 1 500

Tableau III-1 pour T = 373°K

On peut voir sur ce tableau que, tant que l'épaisseur reste supérieure à 2000 Å, l'écart entre les valeurs mesurées et celles calculées reste inférieur à 1,5 %.

Au-dessous de 2000 Å, l'erreur relative entre les deux valeurs augmente à mesure que l'épaisseur diminue.

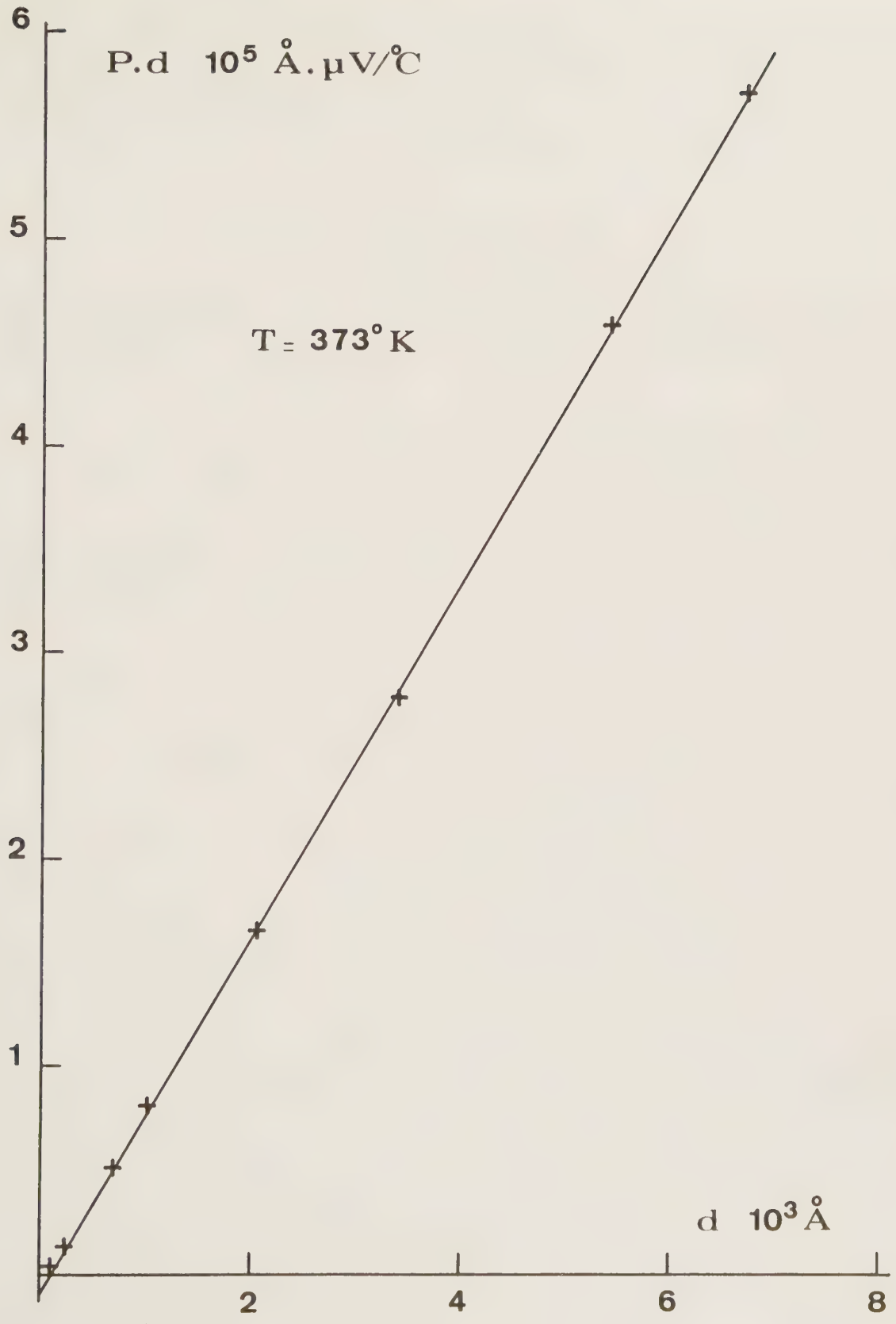


Figure III-1

Nous retenons donc qu'au-dessus de 2000 Å, cas des grandes épaisseurs, la variation du pouvoir relatif du couple BTE/Bi mince peut être donnée par l'équation III-3, équation qui est en accord avec la variation attendue théoriquement par l'équation III-2.

1.12 - Influence de la température

Nous avons donné la représentation du produit Pd en fonction de d pour les lames prises à la température moyenne de 373°K. Cette représentation est linéaire pour les grandes épaisseurs et il doit en être de même théoriquement pour tout autre température.

Pour une autre température, nous obtenons expérimentalement une droite dont la pente a changé mais dont l'ordonnée à l'origine reste la même.

Ce résultat est prévisible puisque pour les lames dont l'épaisseur est supérieure à 2000 Å, le coefficient b de l'équation de la courbe d'étalonnage reste constant. Le pouvoir relatif s'écrit alors :

$$P = a + 2b\theta$$

Appelons P_1 le pouvoir relatif à 273°K, θ = 100°C

P le pouvoir relatif à T°K, θ°C

$$P\,d = (a + 2b\theta)\,d = (a + 2b\theta_1)\,d + 2b\,(\theta-\theta_1)\,d$$

$$(a + 2b\theta_1)d = P_1 d = 85\,d - 10\,000$$

$$P\,d = 85\,d + 2b(\theta-\theta_1)\,d - 10\,000 = \left[85 + 2b\,(\theta-\theta_1)\right] d - 10\,000$$

Le produit P.d est donc linéaire ; l'ordonnée à l'origine reste inchangée et P_{1_∞} est une constante puisque b est identique pour les épaisseurs considérées.

1.2 - Variation de limite du pouvoir relatif BTE/Bi mince en fonction de la température.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que pour les grandes épaisseurs, la valeur limite P_∞ pour la température T°K ou θ°C est donnée par :

$$P_\infty = 85 + 2b\,(\theta - \theta_1)$$

Comme θ_1 est égale à 100°C et que $b = -2{,}5.10^{2}\ \mu V/°C^2$, il vient

$$P_\infty = 90 + 2b\theta = 90 - 5.10^{-2}\,\theta \qquad |III\text{-}4|$$

P_∞ est exprimé en μV/°C et θ en °C

La courbe d'étalonnage représentant la force électromotrice thermoélectrique en fonction de la température θ de la soudure chaude, la température de la soudure froide étant maintenue à 0°C,est alors lorsque l'épaisseur augmente indéfiniment :

$$\boxed{E_\infty(\theta) = 90\,\theta - 2{,}5.10^{-2}\,\theta^2} \qquad |III\text{-}5|$$

E est exprimé en μV et θ en °C.

D'après les tables de "American Institute of Physics", on obtient pour l'état massif un pouvoir thermoélectrique relatif du couple BTE/Bi

$a = 105{,}35$

$b = -3{,}85.10^{-2}$

Les valeurs limites obtenues se rapprochent de celles données par les tables pour l'état massif sans toutefois l'atteindre. Il est bon de rappeler que le Bismuth cristallise dans un système rhomboèdrique et qu'il serait bon de connaître le pouvoir suivant l'axe trigonal et dans le plan perpendiculaire à cet axe. De plus, même à l'état massif, d'après Issy et Luycks[42][55] le pouvoir dépend fortement du passé du métal depuis sa préparation et les traitements tels que l'écrouissage, le recuit, etc ...

1.3 - Détermination du libre parcours moyen

L'ordonnée à l'origine de la courbe déduite de l'équation III-2 est liée à des grandeurs physiques. Nous avons montré que cette quantité reste constante lorsque la température varie, de telle sorte que l'on peut écrire que :

$$\frac{\pi^2 k^2 T}{8e\xi} U \lambda T \left(1 - \frac{p+q}{2}\right) = cte$$

La valeur de cette constante est de 10 000 Å.μV/°C ou dans le système international SI de 10^{-12} m.V(°C)$^{-1}$.

Si l'on admet que pour toutes les épaisseurs les coefficients p et q restent identiques et qu'il en est de même du niveau de Fermi ξ, quelle que soit la température, la quantité λT est alors une constante.

On retrouve alors la proposition classique suivante : le libre parcours moyen λ est inversement proportionnel à la température absolue T.

Pour déterminer λ, nous faisons l'hypothèse simplificatrice suivante p = q = 0, c'est-à-dire que la diffusion se fait au hasard et U = 2 (théorie de Bloch) de sorte que l'on a :

$$\frac{\pi^2 k^2}{4e\xi} \lambda T = 10^{-12} \text{ SI}$$

Le produit λT est parfaitement déterminé si ξ, niveau de Fermi, est connu. Nous avons choisi la valeur ξ = 0,3 eV donnée par Mott and Jones[69].

Dans le système SI, il vient alors :

$$\lambda T = \frac{10^{-4}}{6,12}$$ où λ est exprimé en mètre et T en °K.

ou encore si l'on veut connaître λ en Å

$$\boxed{\lambda(\text{Å}) = \frac{10^6}{6,12\ T(°K)}}$$

Pour la valeur moyenne T = 373°K, on trouve λ = 438 Å.

Cette valeur diffère fortement de toutes les valeurs indiquées pour le libre parcours moyen à l'état massif qui sont de l'ordre du micron.

En s'appuyant sur le fait que λT est constant, le libre parcours moyen pour une température quelconque T est donné par :

$$\lambda = 438 \times \frac{373}{T} \text{ , } T \text{ en °K et } \lambda \text{ en } \mathring{A}$$

III.2 - CAS DES FAIBLES EPAISSEURS

L'équation III-1 représente le cas limite de l'expression générale ci-dessous où le terme correctif tenant compte de l'effet de couche mince est :

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U f(\kappa) \qquad |III-6|$$

Madame Savornin a fait apparaître que cette fonction n'était rien d'autre que :

$$1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}$$

où α représente le coefficient de température de la couche mince et α_∞ celui de l'état massif.

Nous utilisons les calculs faits par Madame Savornin pour déterminer la fonction $f(\kappa)$ de l'équation III-6.

La variation de $\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$ en fonction de κ est représentée sur la figure III-2. Les valeurs de $\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$ et de $f(\kappa) = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}$ sont consignées dans le tableau III-2.

L'équation III-6 peut encore s'écrire :

$$P_\infty - P = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} U \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right)$$

et avec $U = 2$,

$$P_\infty - P = 16{,}32.10^{-8} T \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right) \text{ V/°C , } T \text{ exprimé en °K}$$

soit :

$$P_\infty - P = 0{,}1632 T \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right) \mu V/°C \qquad |III-7|$$

L'écart théorique entre P_∞ et P en fonction de κ peut être calculé pour différentes valeurs de T. Les résultats obtenus par l'équation III-7 sont rapportés dans le tableau III-2.

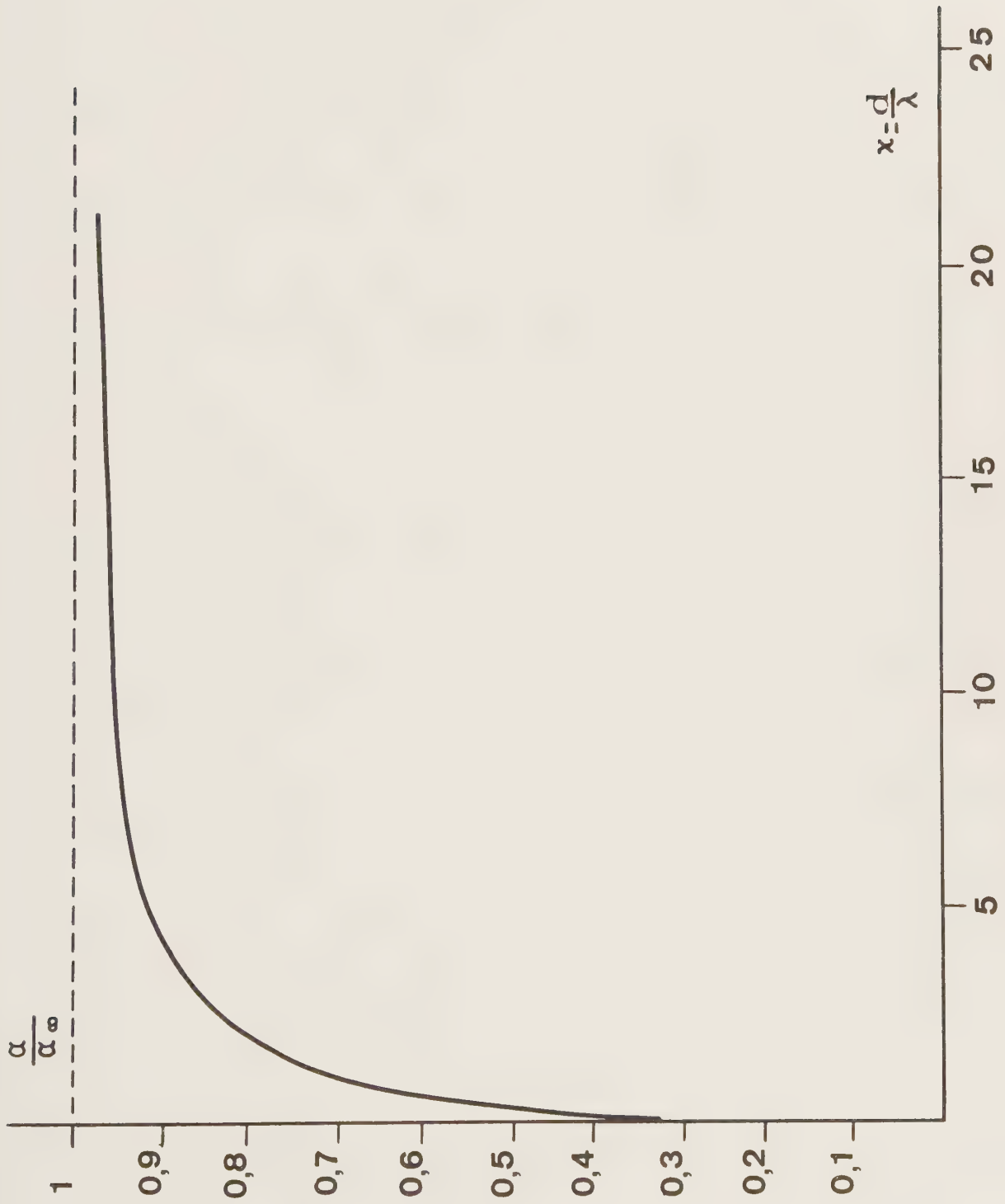

$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
5
10
15
20
25
$x=\frac{d}{\lambda}$

Figure III-2

$\kappa = \frac{d}{\lambda}$	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$	$1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}$	$P_\infty - P$ µV/°C		
			273°K	373°K	473°K
0,1	0,330	0,670	29,8	40,74	51,66
0,2	0,416	0,584	25,99	35,51	45,03
0,5	0,556	0,444	19,76	27	34,23
1	0,687	0,313	13,93	19,03	24,13
2	0,804	0,196	8,72	11,92	15,11
5	0,921	0,079	3,51	4,8	6,091
10	0,9614	0,0386	1,72	2,35	2,98
20	0,9809	0,0191	0,85	1,16	1,47

Tableau III-2 : Valeurs théoriques

Pour comparer nos valeurs expérimentales à ces valeurs théoriques, nous pouvons former les écarts $P_\infty - P$ en fonction de κ. Pour $P_\infty - P$, on utilise les valeurs de P déterminées expérimentalement et les valeurs P_∞ données par l'équation précédente III-4.

Pour les valeurs de κ, nous formons le rapport entre les épaisseurs, mesurées par méthode optique,et les valeurs du libre parcours moyen déterminées au paragraphe III.1.3.

Les résultats de ces calculs pour les différentes épaisseurs et à différentes températures sont donnés dans le tableau III-3.

d Å	T=273°K; λ=597 Å		T=373°K; λ=437 Å		T=473°K; λ=345 Å	
	κ	$P_\infty - P$	κ	$P_\infty - P$	κ	$P_\infty - P$
100	0,16	52	0,23	45	0,29	39
224	0,375	36	0,51	27	0,65	18
680	1,14	17	1,56	9	1,97	1
1 000	1,6	9	2,29	4	2,90	- 1
2 040	3,417	4	4,67	4	5,91	4
3 400	5,7	3	7,78	3	9,86	3
5 460	9,1	1,5	12,5	1,1	15,83	1,1
6 800	11,4	1	15,6	1	19,71	1

Tableau III-3 ($P_\infty - P$ est donné en µV/°C) valeurs expérimentales

Nous comparons pour des températures différentes 273°K, 373°K, 473°K (figures III-3, III-4, III-5) les valeurs théoriques du tableau III-2 et les valeurs expérimentales du tableau III-3.

Pour ces différentes températures, la courbe expérimentale est en bon accord avec la courbe théorique tant que la valeur de κ est suffisamment grande c'est-à-dire dans le cas des grandes épaisseurs.

Par contre, la courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique pour les valeurs de κ inférieures à 5. Ces écarts sont d'autant plus marqués que la température est élevée.

Ces figures montrent que l'accord avec la théorie est justifié pour les grandes épaisseurs, ce que nous avions déjà vu mais avec une équation simplifiée.

Les théories citées au début de ce travail ne rendent pas compte de l'ensemble des résultats obtenus pour toutes les épaisseurs considérées.

D'autre part, nous connaissons les valeurs théoriques $P_\infty - P$ en fonction de κ (tableau III-2). En utilisant les valeurs P_∞, déterminées au paragraphe III-1-2, il est possible d'avoir P théorique en fonction de κ. Si l'on admet de plus que les valeurs de λ, libre parcours moyen, données au paragraphe III.1.3 sont correctes, la variation de P théorique en fonction de l'épaisseur d peut être calculée pour différentes températures. On obtient alors les valeurs données au tableau III-4.

$\kappa = \frac{d}{\lambda}$	T = 273°K		T = 373°K		T = 473°K	
	dÅ	PμV/°C	dÅ	PμV/°C	dÅ	PμV/°C
0,1	59,7	60,2	43,7	44,36	34,5	28,33
0,2	119,4	64,01	87,4	49,49	69	34,97
0,5	248,5	70,23	218,5	58	172,5	45,77
1	597	76,07	437	66	345	55,87
2	1 194	81,28	874	73	690	64,89
5	2 485	86,49	2 185	80,2	1 725	74
10	5 970	88,27	4 370	82,65	3 450	77
20	11 940	89,15	8 740	83,84	6 900	78,53

Tableau III-4

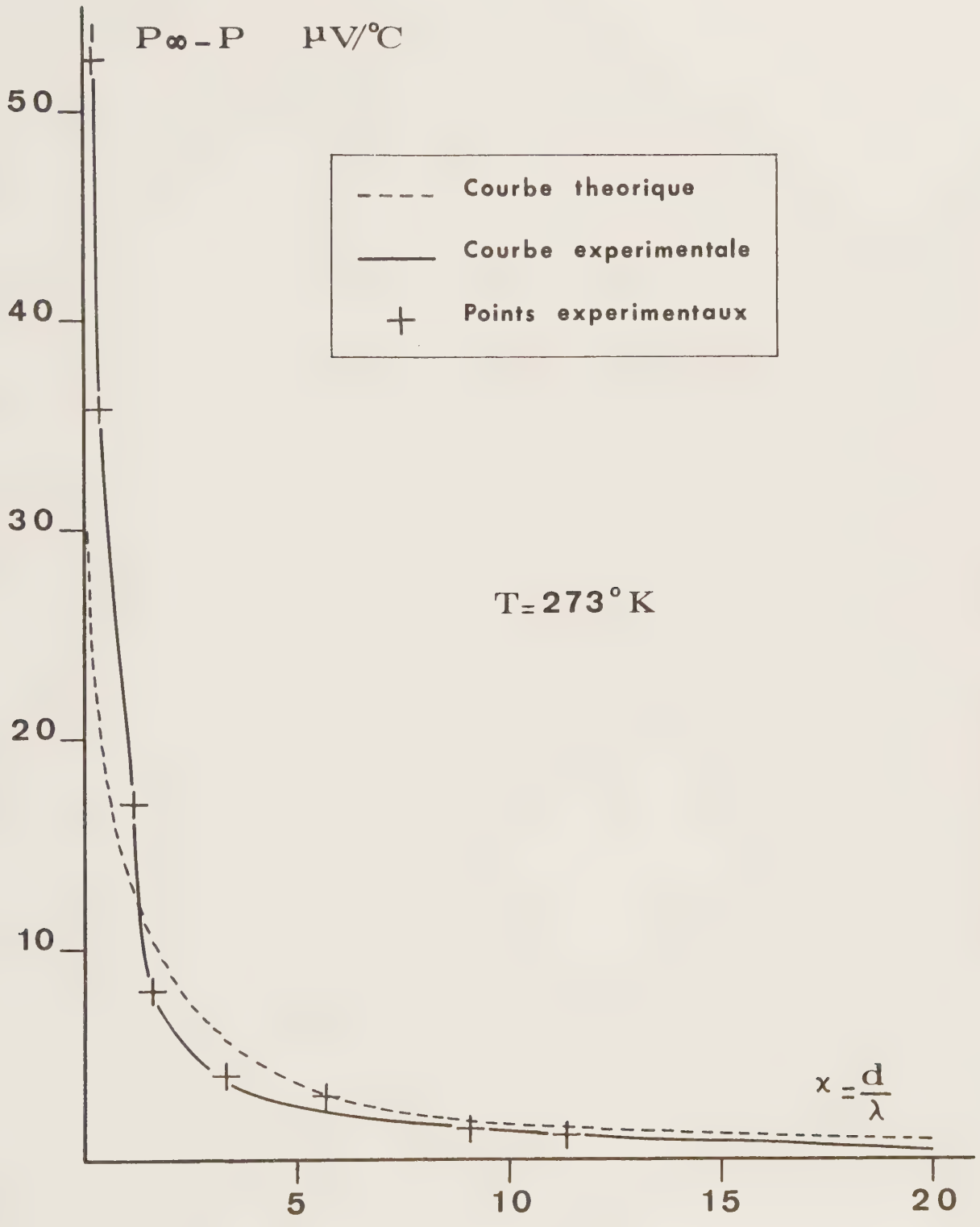

P∞ - P μV/°C
50
40
30
20
10
Courbe theorique
Courbe experimentale
Points experimentaux
T = 273° K
x = d/λ
5
10
15
20

Figure III-3

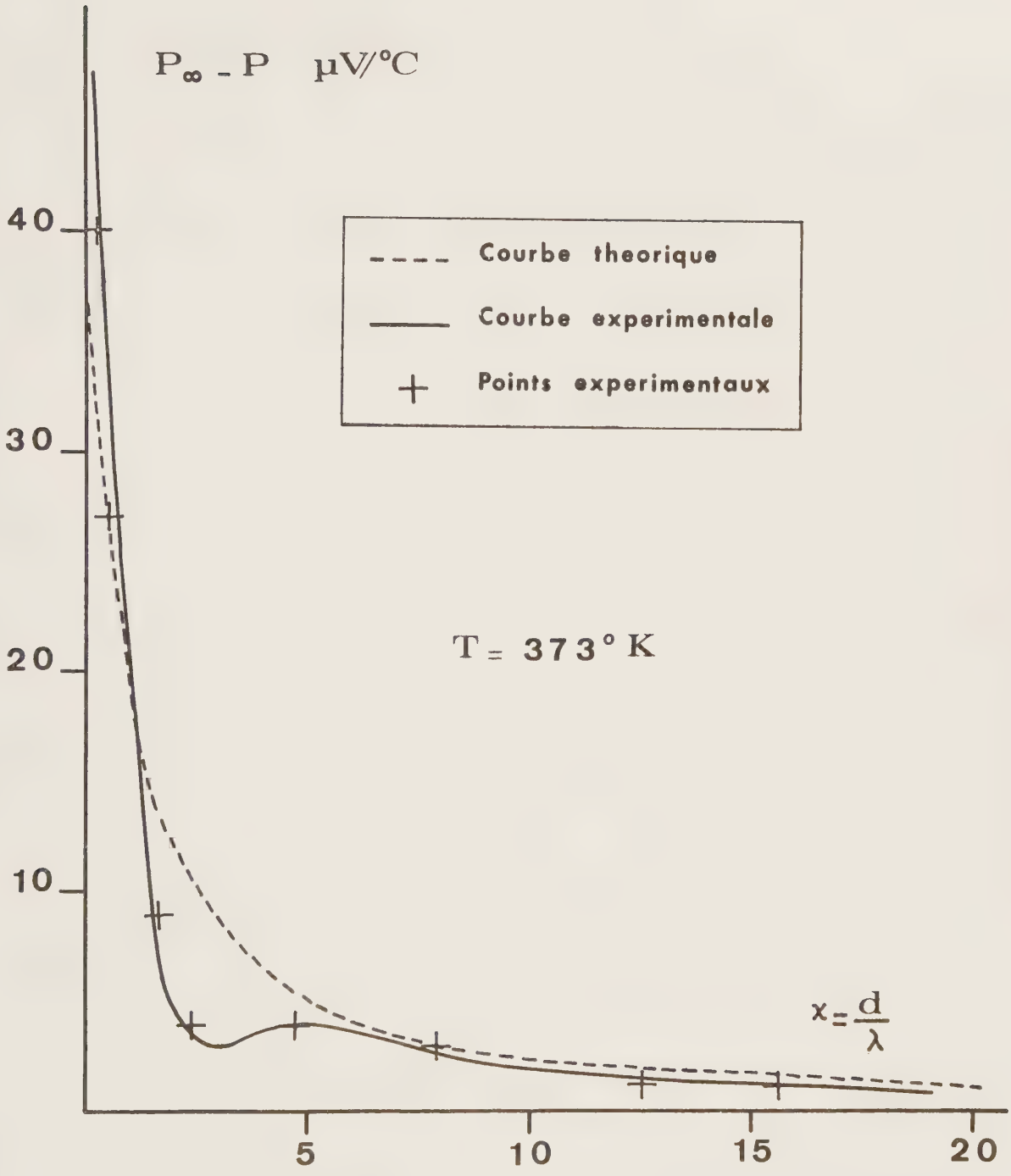

$P_\infty - P$ µV/°C
40
30
20
10
Courbe theorique
Courbe experimentale
Points experimentaux
T = 373° K
$x = \frac{d}{\lambda}$
5
10
15
20

Figure III-4

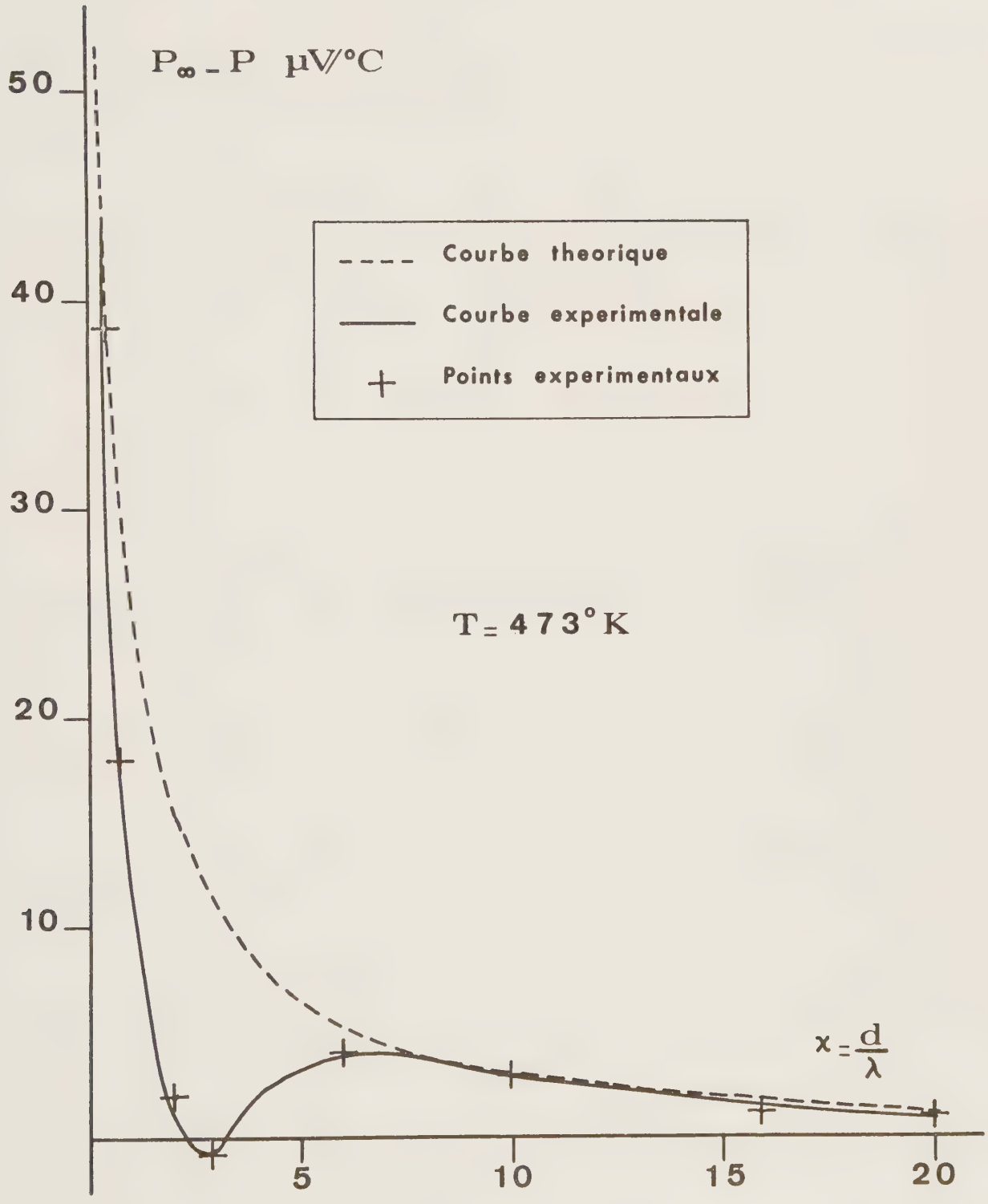

$P_\infty - P$ μV/°C
50
40
30
20
10
Courbe theorique
Courbe experimentale
Points experimentaux
T = 473°K
$x = \frac{d}{\lambda}$
5
10
15
20

Figure III-5

Pour différentes températures, la variation théorique du pouvoir relatif P en fonction de l'épaisseur est représentée sur la figure III-6.

La variation en fonction de l'épaisseur présente des allures semblables pour les différentes températures. Le pouvoir varie peu avec l'épaisseur au-dessus d'une certaine valeur qui est d'autant plus faible que la température est élevée.

A toute épaisseur, le pouvoir relatif est d'autant plus faible que la température est élevée. Ces courbes théoriques ne se recoupent donc pas, contrairement à ce que nous avons obtenu expérimentalement (voir le chapitre II de la 2e partie, variation du pouvoir en fonction de l'épaisseur pour différentes températures).

III.3 - CONCLUSION

La méthode de mesure retenue est justifiée expérimentalement à postériori. Elle permet de donner l'équation algébrique de la courbe d'étalonnage pour différentes épaisseurs et donc de déduire le pouvoir thermoélectrique relatif.

La confrontation des résultats expérimentaux avec la théorie de Justi présente un accord pour les épaisseurs supérieures à 2 000 Å, épaisseur à partir de laquelle le pouvoir varie peu.

Les valeurs limites obtenues, c'est-à-dire celles que l'on obtient lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente indéfiniment, sont du même ordre de grandeur que les valeurs citées pour l'état massif.

Le libre parcours moyen déterminé par cette théorie, en supposant qu'il y a diffusion sur les parois de la couche, est nettement plus faible que celui indiqué généralement pour l'état massif bien que l'on retrouve que sa variation est inversement proportionnelle à la température.

Des écarts apparaissent entre la théorie et les résultats expérimentaux dès que le rapport κ entre l'épaisseur et le libre parcours moyen est inférieur à 5 et ceci est d'autant plus marqué que la température d'étude est plus élevée.

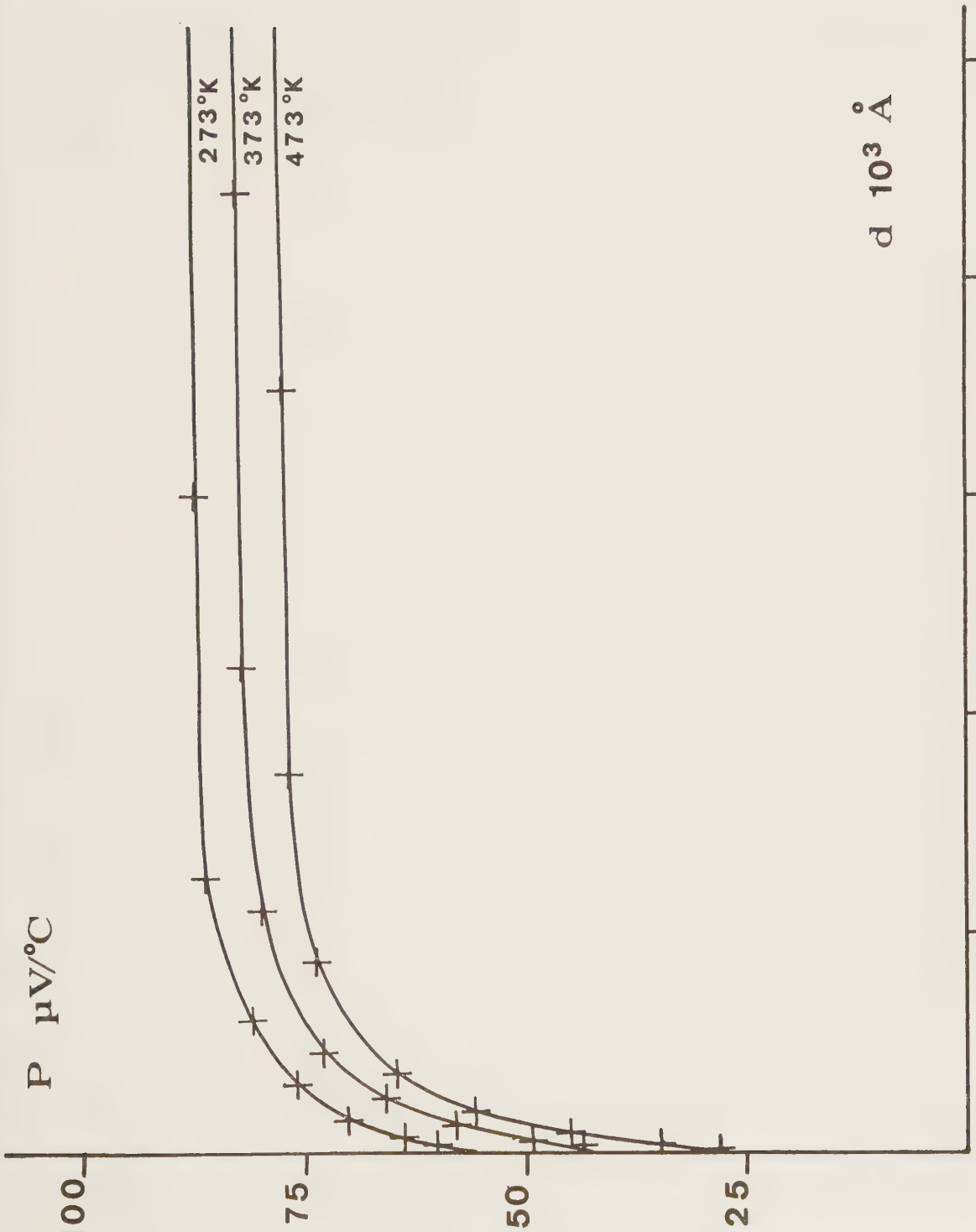


Figure III-6

Il est difficile d'expliquer au moyen de cette théorie le changement de signe obtenu pour le coefficient b de la courbe d'étalonnage.

Pour lever ces contradictions qui peuvent être dues à nos résultats, il parait nécessaire de s'attacher à une préparation plus élaborée de nos lames, notamment en insistant sur le recuit. Il est de plus intéressant d'étudier conjointement les deux phénomènes de transport que sont la conduction et la thermoélectricité. Cette nouvelle étude fait l'objet de la troisième partie de ce travail.

Troisième Partie

AVANT PROPOS

L'étude de chaque lame comporte son recuit et l'étude de sa conduction électrique en fonction de la température et de l'épaisseur. Dans la deuxième partie, nous insistons sur le fait que la méthode de mesure, proposée pour l'étude de la thermoélectricité, impose qu'aucun contact évaporé ne vienne perturber la chaine thermoélectrique. Cela nécessite alors une remise à l'air de la couche mince après sa formation.

L'intérêt du paragraphe suivant est de montrer que, dans certaines conditions, cette remise à l'air n'influence pas les propriétés des couches minces de Bismuth considérées.

Influence de la remise à l'air

Sur une lame support en Vycor, nous évaporons des contacts en Bismuth très épais (épaisseur supérieure à 10 000 Å). Une couche de 800 Å, épaisseur arbitraire, est préparée par évaporation sous vide en utilisant un cache en mica permettant une zone de recouvrement de la couche mince avec les contacts évaporés.

Le cache en mica comporte des fils de cuivre qui sont serrés, au moyen de barettes en Inox, sur les contacts de Bismuth. Le circuit électrique est fermé dès l'élaboration de la couche mince.

La résistance électrique de la couche mince est déterminée en comparant les tensions électriques recueillies aux bornes de la couche mince et aux bornes d'une résistance étalon, ces deux éléments étant parcourus par le même courant. Le rapport des tensions est égal au rapport des résistances.

Le courant traversant le circuit peut être réglé par une résistance variable ; il doit être suffisamment faible pour ne pas modifier les propriétés de la couche mince et suffisamment élevé pour que les tensions parasites soient négligeables en regard des tensions à mesurer.

Les deux tensions sont mesurées au moyen d'un potentiomètre manuel au µV près ; elles peuvent être également suivies sur un potentiomètre enregistreur.

Ce dispositif (figure I-1) permet de suivre la résistance de la couche pendant sa formation ainsi que son évolution spontanée au cours du temps dès la fin de son élaboration.

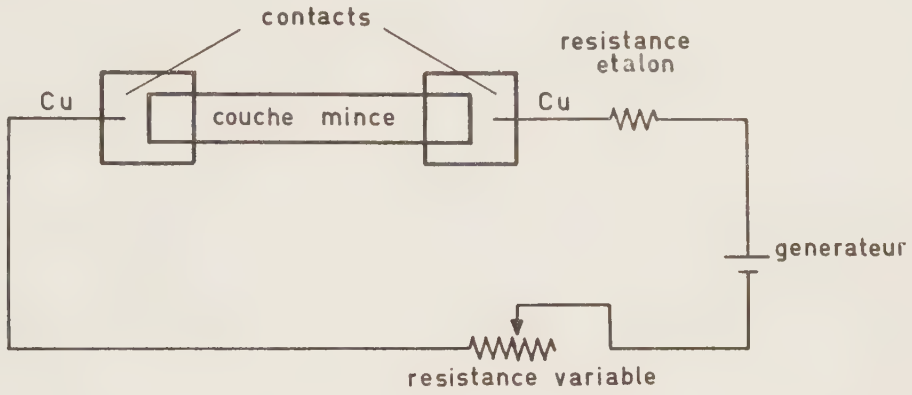


Figure I-1

Nous estimons ainsi à 24 heures, le temps nécessaire à la fin de l'évolution spontanée d'une lame non recuite. Ce temps écoulé, nous procédons à la remise à l'air et nous suivons sur le potentiomètre enregistreur la valeur des deux tensions recueillies et celle de la température de la couche.

L'entrée d'air provoque au début une augmentation de résistance de la lame accompagnée d'un abaissement de température. Par la suite, la température revient à la valeur antérieure à la remise à l'air ; il en est de même de la valeur de la résistance (figure I-2).

Figure I-2

La lame est maintenue à l'air pendant plus de deux heures, temps bien supérieur à celui qui est nécessaire pour changer de dispositif de mesure. Pendant ce temps, aucune variation de résistance n'est observée.

Nous verrons plus loin que de telles lames possèdent, à température ambiante, un coefficient de température négatif.

Ces observations montrent que la variation de résistance constatée n'est due qu'à la variation de température provoquée par la remise à l'air.

Cet effet mis à part, aucune modification de résistance n'est apparue du fait de la remise à l'air quelle que soit la durée de l'expérience.

Des expériences renouvelées conduisent toutes aux mêmes constatations. Nous pensons que lorsque l'évolution spontanée est terminée, une remise à l'air, s'effectuant à la température ambiante, 24 heures après l'élaboration de la couche mince, ne modifie pas ses propriétés.

Il est alors possible, dans ces conditions, d'effectuer une remise à l'air pour introduire la lame dans le four de recuit qui sert également à l'étude de la variation de la conduction en fonction de la température. Une autre remise à l'air est ensuite nécessaire pour la mise en place de la lame dans le dispositif d'étude de la thermoélectricité.

Chapitre 1

Variation de la conductibilité des couches minces de bismuth en fonction des conditions thermiques

I.1 - ETUDE DU RECUIT

1.1 - Dispositif expérimental

La lame support en Vycor est emprisonnée dans un cylindre de cuivre dont le diamètre est légèrement inférieur à celui d'un four en forme de manchon dans lequel il vient se loger. La longueur du four est sensiblement le double de celle du cylindre de cuivre.

Ce dernier de 12 cm de longueur et de 35 mm de diamètre se compose en fait de deux demi-cylindres. Dans l'un d'eux est ménagée, dans le sens de la longueur, une rainure dont la longueur et l'épaisseur sont celles de la lame support. Chaque demi-cylindre présente deux rainures transversales permettant aux barettes d'inox d'une part de serrer les fils de cuivre aux extrémités de la couche mince, d'autre part d'éviter le glissement des deux demi-cylindres l'un sur l'autre. Les détails de cette pièce sont donnés (figure I-3).

Le four est constitué d'un enroulement de fil de molybdène noyé dans du cément réfractaire entre un tube en Alumine fritté et un tube de cuivre. On limite le rayonnement du four en l'entourant d'un cylindre en inox (figure I-4).

A l'équilibre thermique, toute la pièce de cuivre se trouve à la même température. En raison de la nature et de l'importance du volume de cette pièce en regard de celui de la lame support, le système tout entier est alors à la même température.

Aussi, la température du système est prise au moyen d'un thermocouple BTE-ATE, logé dans un orifice ménagé dans le couvercle du cylindre de cuivre.

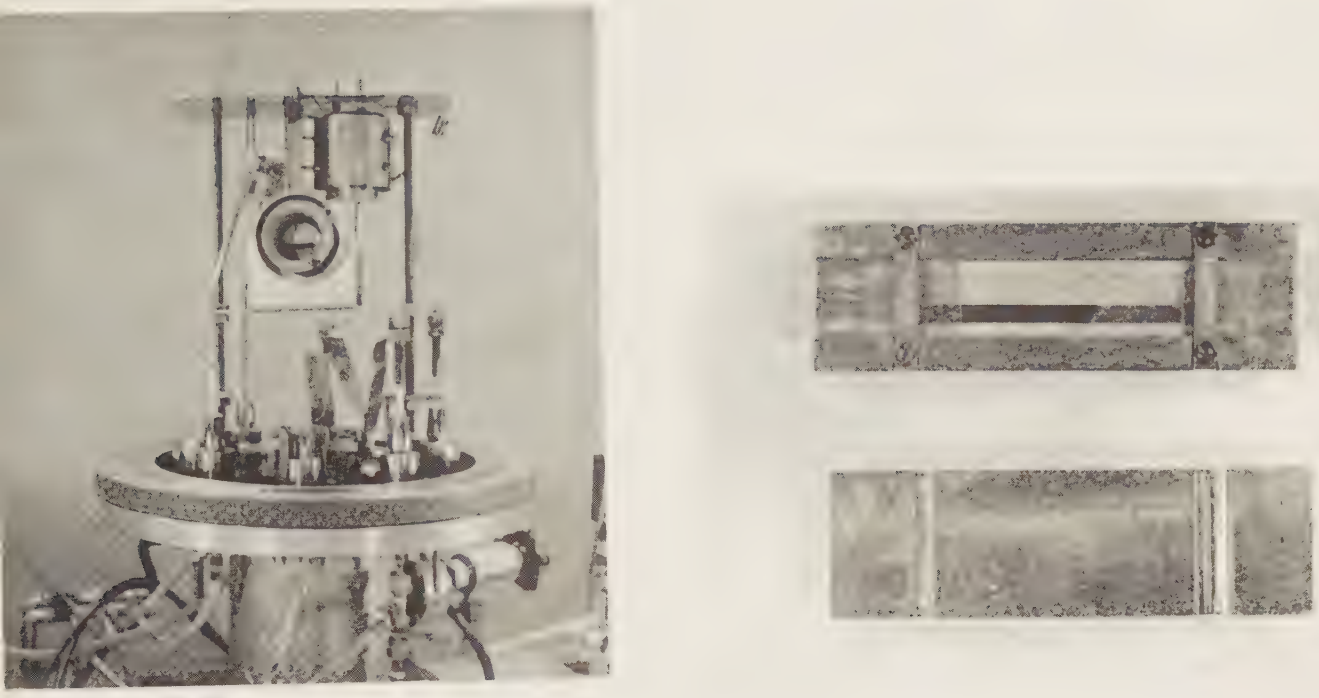


Figure I-3

Figure I-4

Les mesures ne sont effectuées que lorsque l'ensemble se maintient à la même température pendant plus d'une heure pour que l'équilibre thermique soit atteint.

Le four est chauffé par effet Joule en utilisant le système de régulation de température décrit au chapitre I de la seconde partie. La courbe programme est telle que la montée en température se fait à vitesse lente, 3°C par heure environ. Elle présente des paliers de longueur suffisante pour que le système se mette en équilibre thermique.

La mesure des résistances se fait au moyen d'un pont de Wheatstone de précision. La résistance des fils de connexion en fonction de la température de la source chaude est déterminée au cours d'une étude préalable. Pour les lames suffisamment épaisses, donc de faible résistance , nous déduisons ces valeurs correctives des valeurs de résistance mesurées.

1.2 - Influence du recuit[66]

De nombreuses expériences sur des lames de 5000 Å environ conduisent toutes au même phénomène.

La température de la lame est portée à une valeur θ_1 maintenue constante pendant 24 heures. Ce palier de température est suivi d'un refroidissement lent jusqu'à l'ambiant ; puis d'une chauffe jusqu'à une nouvelle valeur θ_2 supérieure à θ_1 que l'on maintient à nouveau pendant 24 heures. On procède ensuite de la même façon en élevant progressivement la température des paliers de recuit.

La figure I-5 rend compte de la variation de la résistance. Tant que le palier de recuit reste inférieur à 160°C, la courbe de variation de la résistance en fonction de la température n'est pas réversible. On constate que la courbe de remontée en température se situe au-dessous de la descente précédente.

Ce phénomène qui semble indiquer que la stabilité de la lame n'est pas encore acquise se reproduit après chaque palier de recuit.

La réversibilité ne semble acquise qu'après un recuit à 160°C.

Il apparait en plus, pour chaque lame étudiée, que la courbe de variation de la résistance en fonction de la température présente un minimum pour une température bien définie dès que la température dépasse 100°C.

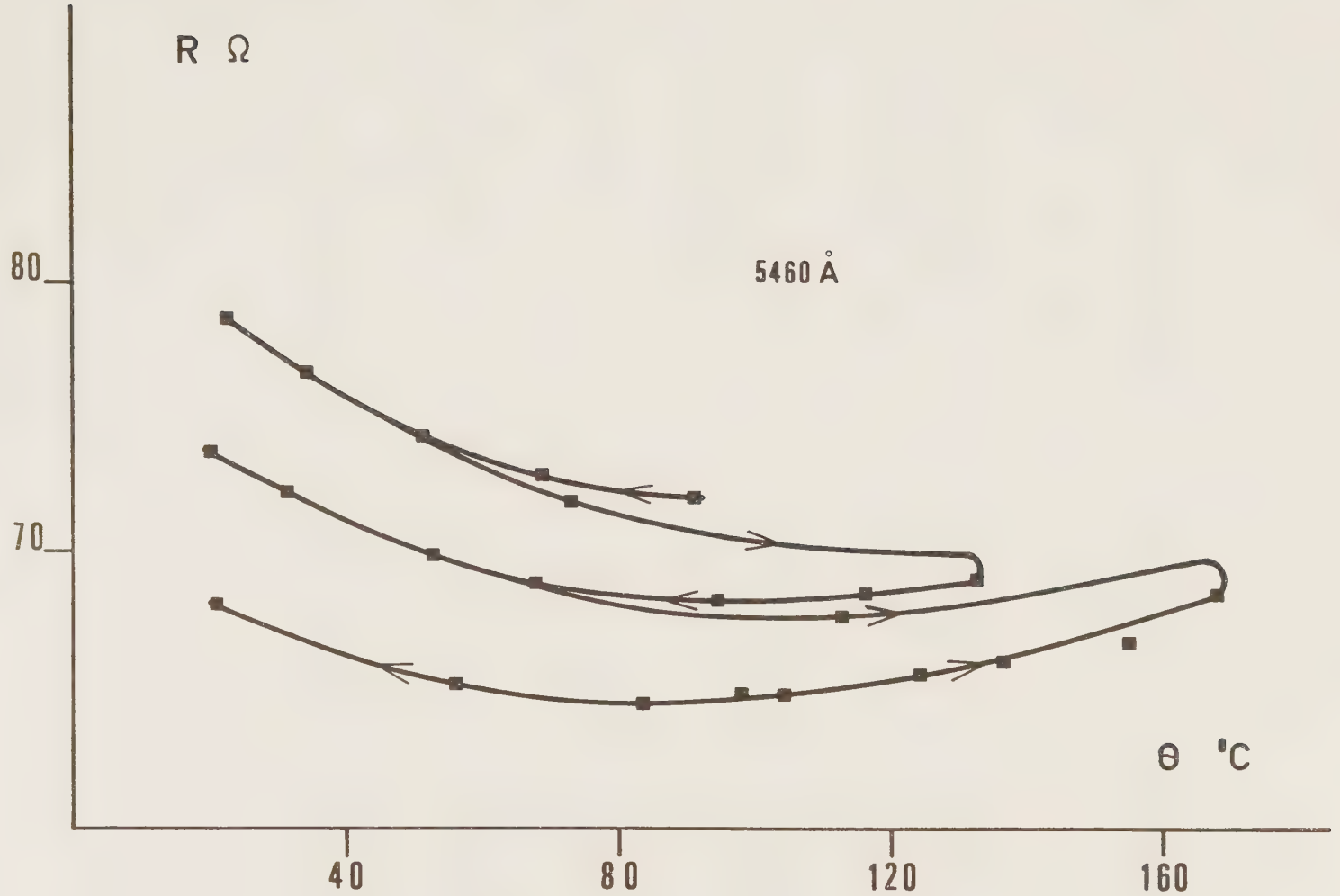


Figure I-5

Nous nous plaçons dans les conditions où la réversibilité est acquise, recuit à 160°C, pour étudier l'influence de l'épaisseur sur la variation de la conductibilité en fonction de la température.

I.2 - INFLUENCE DE L'EPAISSEUR SUR LA VARIATION DE LA CONDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES LAMES PREPAREES ET RECUITES DANS LES MEMES CONDITIONS[66]

2.1 - Lames recuites à 160°C

Toutes ces lames sont évaporées sous vide à une pression de 4.10^{-8} mm de Hg. Vingt quatre heures après leur élaboration, elles sont placées dans le four de recuit. Elles sont chauffées progressivement, à 2 ou 3°C par heure, jusqu'à la température de recuit de 160°C, maintenue pendant au moins 24 heures.

Nous effectuons alors des cycles de variation de température, toujours à la même vitesse, entre l'ambiant et une température inférieure à celle du recuit. Les valeurs des résistances sont prises à l'équilibre thermique durant des paliers où la température reste constante pendant 2 à 3 heures.

Le domaine d'épaisseur considéré ici va de 1000 à 6000 Å. Les courbes de la variation de résistance en fonction de la température après le recuit sont réversibles ; elles sont représentées par les figures I-6 à I-9.

Pour les épaisseurs considérées, ces courbes présentent toutes des minimums se situant à des températures d'autant plus élevées que l'épaisseur de la couche diminue.

Il est intéressant de considérer les variations relatives de la résistance en fonction de la température à partir du minimum constaté en formant le rapport :

$$\frac{R-R_m}{R_m} = f_1(\theta-\theta_m)$$

où R est la résistance à la température θ et R_m la résistance minimum correspondant à la température θ_m.

Cette équation peut encore s'écrire :

$$\frac{R}{R_m} = f_2\ (\theta-\theta_m)$$

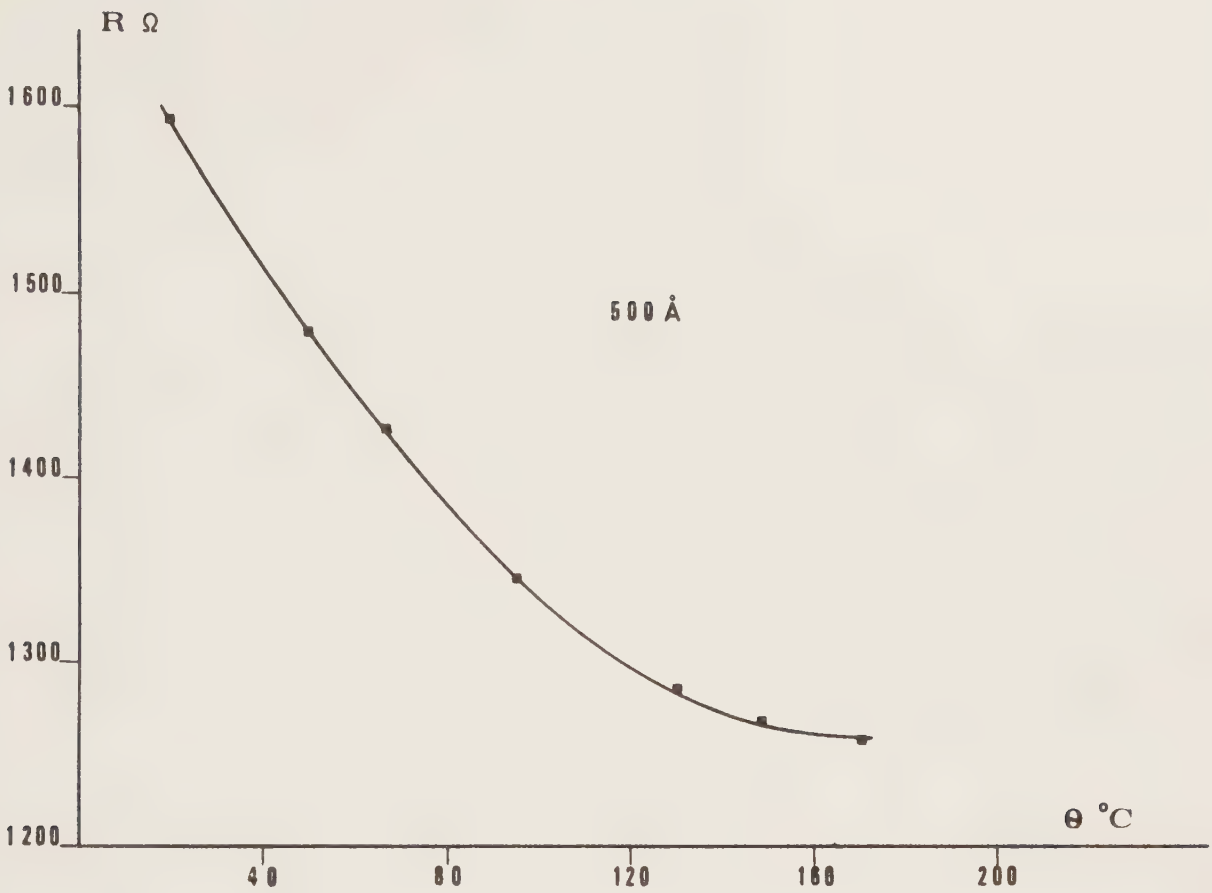


Figure I-6

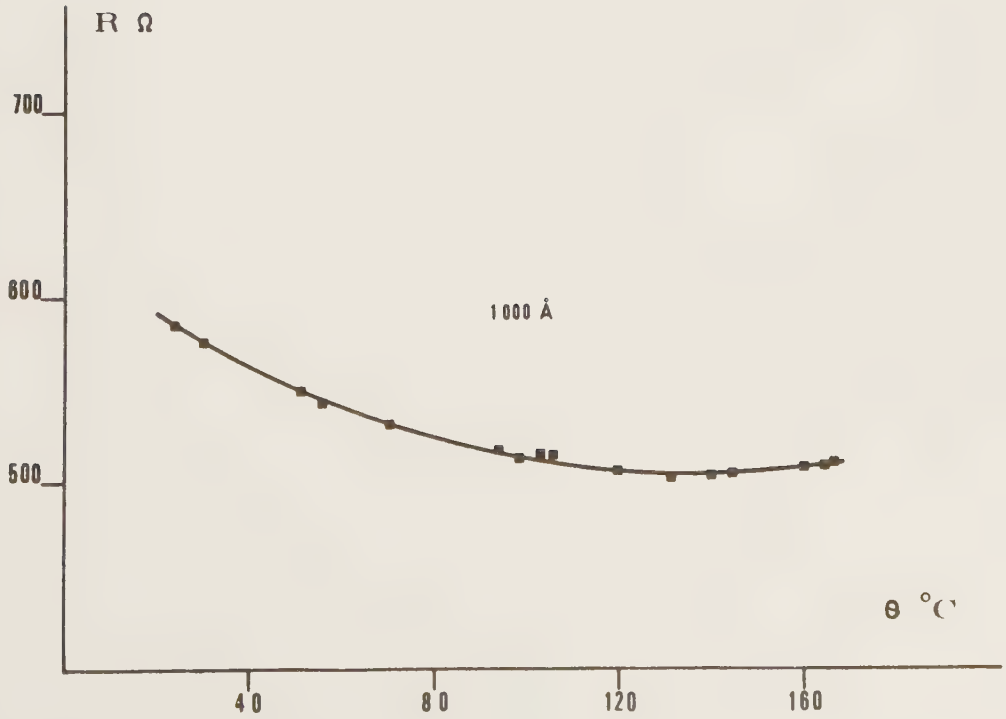


Figure I-7

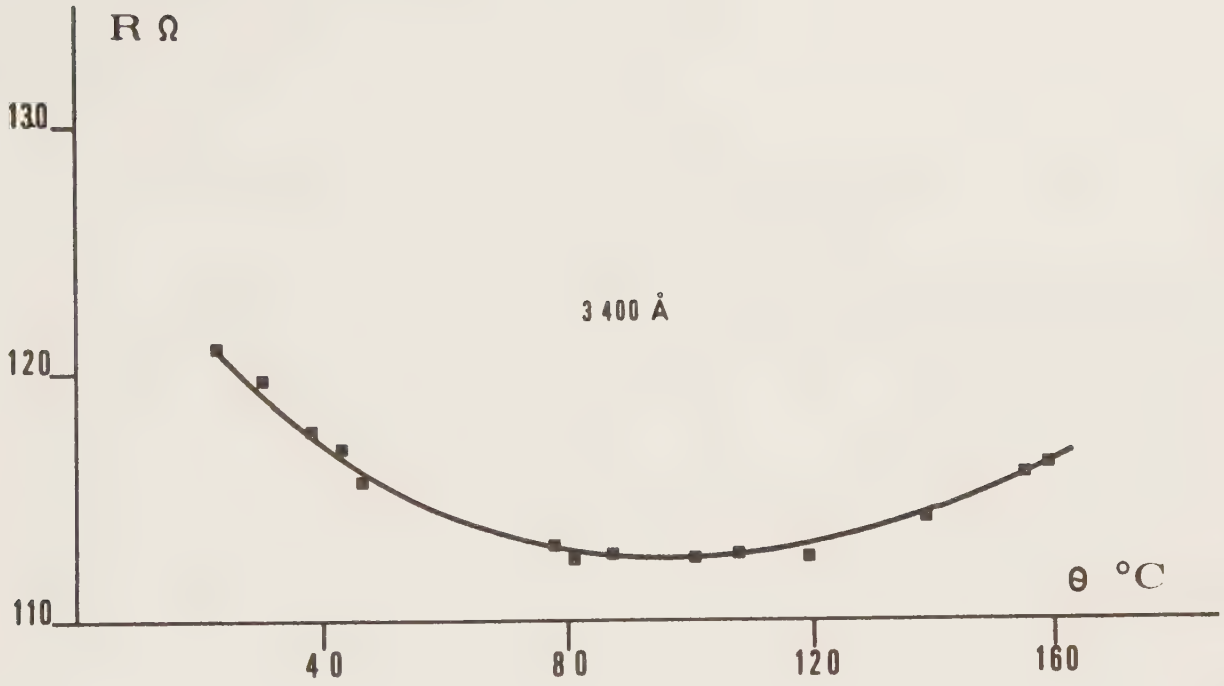


Figure I-8

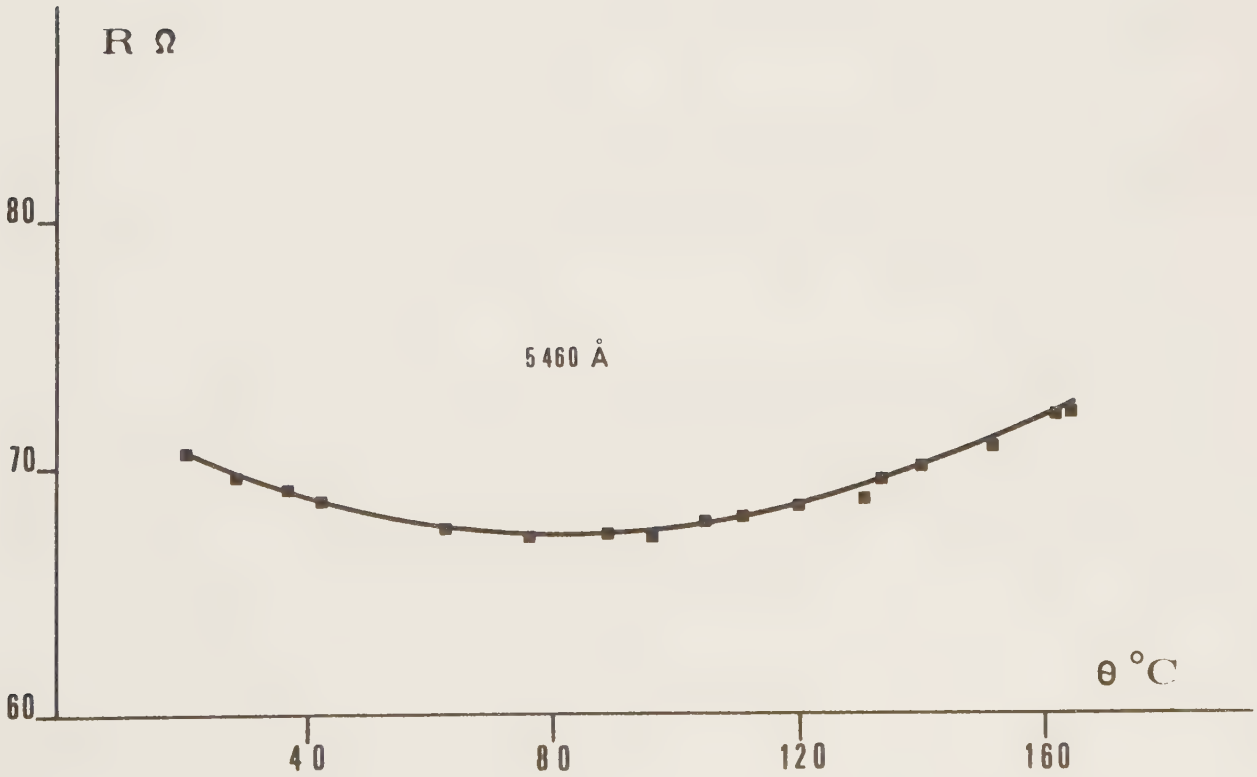


Figure I-9

à laquelle nous préférons l'expression suivante :

$$\log_e \frac{R}{R_m} = f(\theta-\theta_m) \qquad |I-1|$$

Cette courbe se déduit en effet de la courbe $\log_e R = f(\theta)$ par une translation amenant l'origine des axes de coordonnées au minimum de la courbe.

Nous donnons (figures I-10 à I-13) les variations de $\log_e R$ en fonction de la température pour différentes épaisseurs. En effectuant la translation des axes faisant coïncider l'origine des axes et le minimum de la courbe, on constate que toutes ces courbes sont superposables.

La variation relative de la résistance en fonction de la température à partir du minimum est donc identique quelle que soit l'épaisseur de la lame.

Comme pour une lame d'épaisseur donnée la résistivité ρ est proportionnelle à la résistance R, le rapport $\frac{\rho}{\rho_m}$ est égal à $\frac{R}{R_m}$.

Nous obtenons une courbe expérimentale unique (fig. I-14) $\log_e \frac{R}{R_m}$ ou $\log_e \frac{\rho}{\rho_m} = f(\theta-\theta_m)$ permettant la détermination de la résistivité à toute température et pour toute épaisseur. Cette loi expérimentale met en évidence deux paramètres θ_m et ρ_m, liés à l'épaisseur, ces deux paramètres étant des fonctions décroissantes de l'épaisseur.

La courbe déduite de l'équation I-1, obtenue avec l'ensemble des lames d'épaisseurs différentes, couvre un domaine de température supérieur à celui de notre étude. En effet, l'accroissement de ce domaine de température est égal à l'écart de température des minimums entre la lame la plus mince et la plus épaisse.

Puisque la température du minimum augmente lorsque l'épaisseur diminue, au-dessous d'une certaine épaisseur la température du minimum dépasse 160°C. Dans ce cas, seule la branche à coefficient de température négatif peut être observée. Pour être sûr que, même pour ces lames, le minimum existe, il est nécessaire d'élever la température limite supérieure du domaine de température et par conséquent de recuire les lames jusqu'à des températures les plus élevées possible, compte tenu de la température de fusion du bismuth.

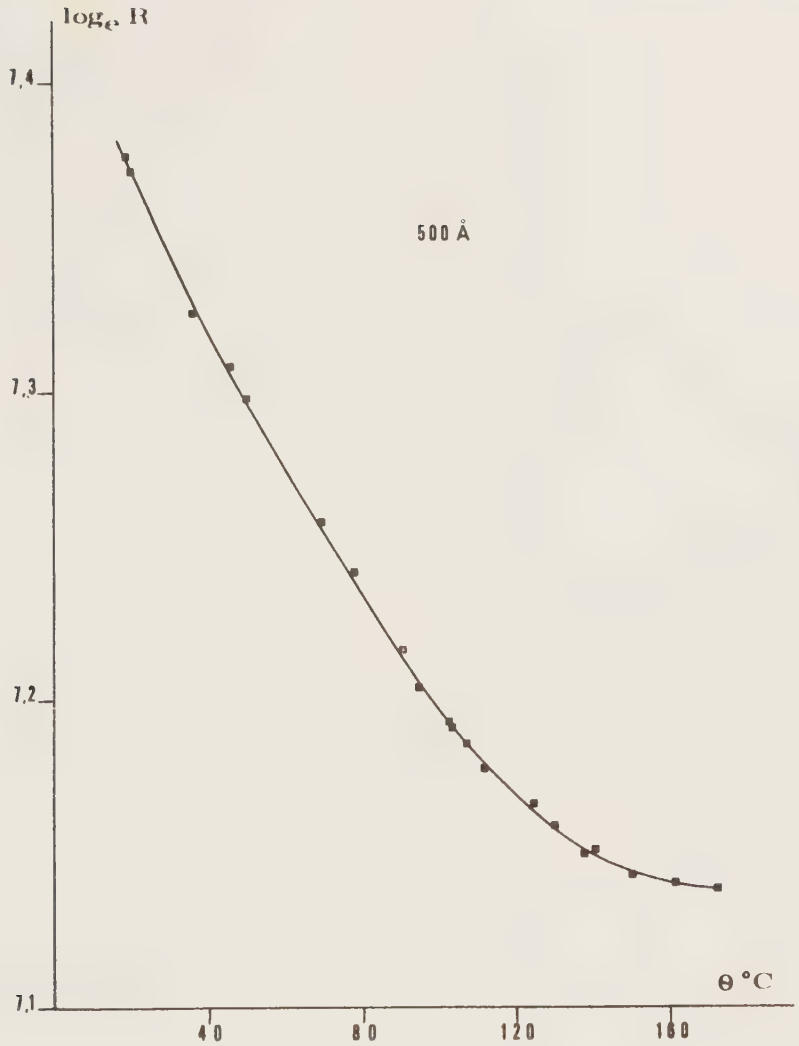


Figure I-10

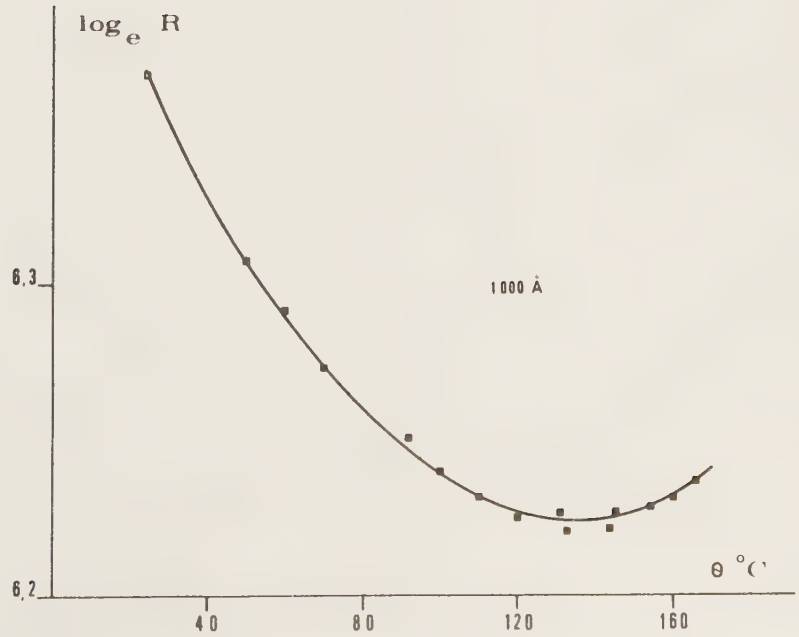


Figure I-11

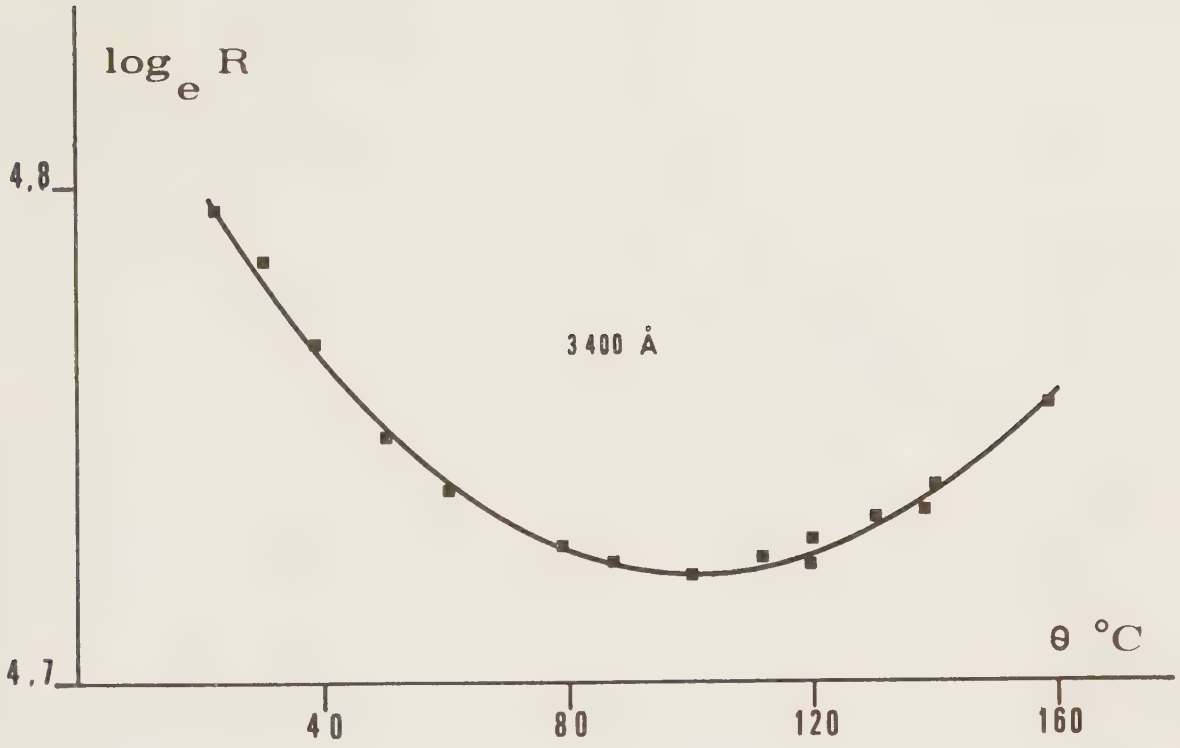


Figure I-12

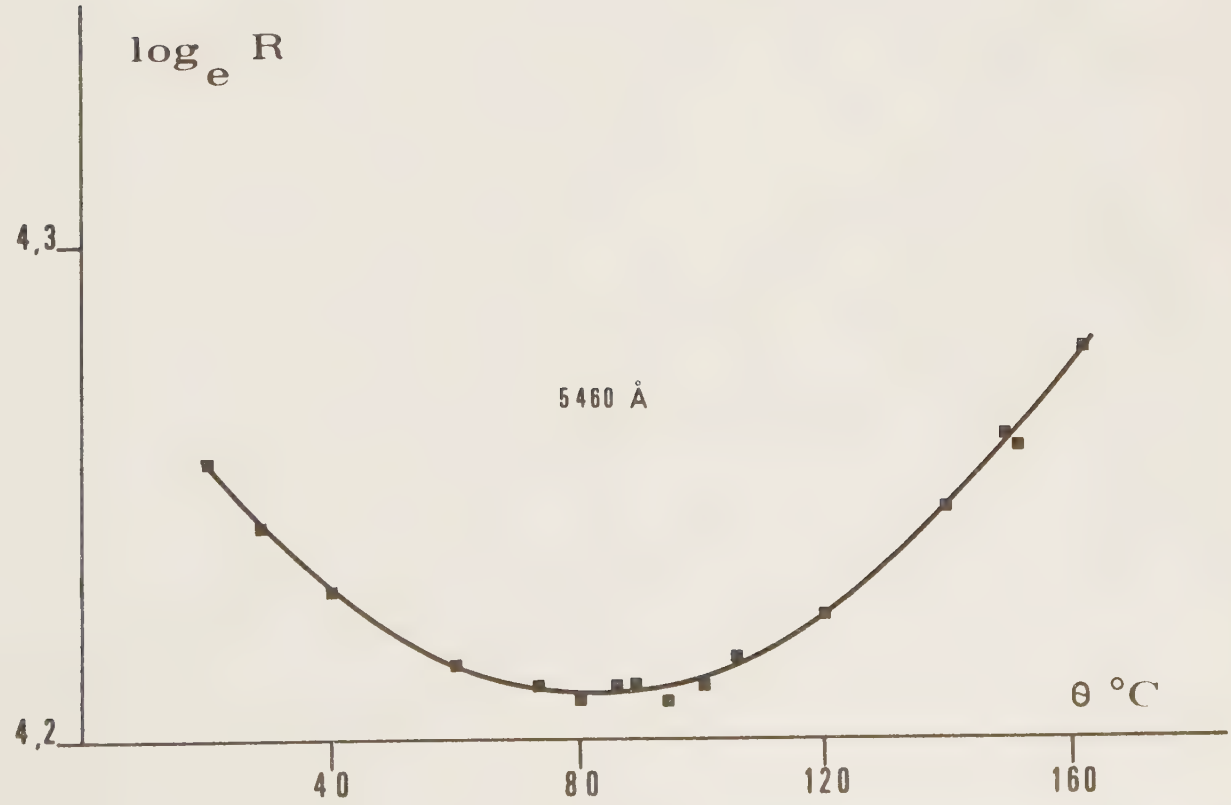


Figure I-13

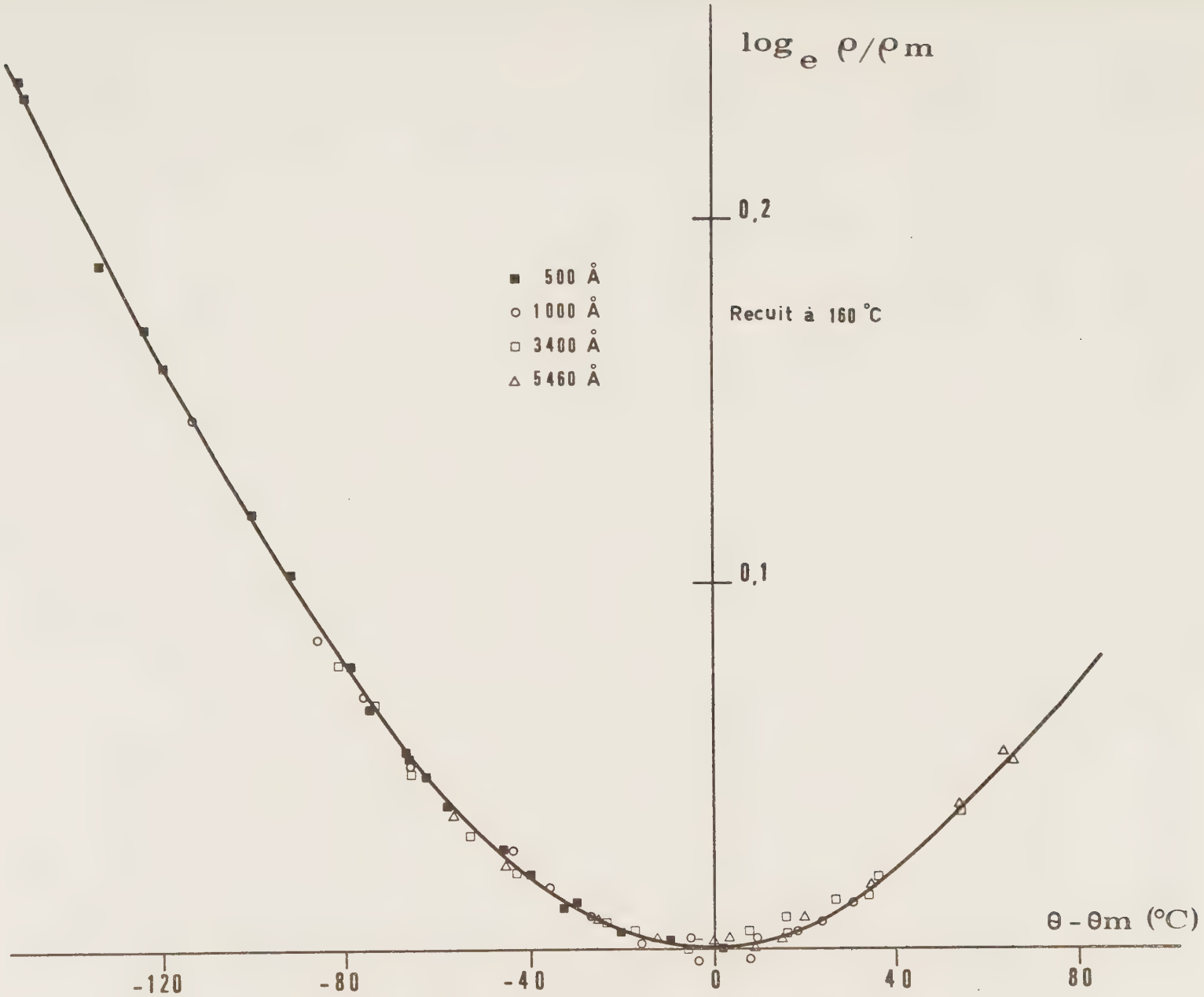

log e ρ/ρm
0,2
0,1
■ 500 Å
○ 1000 Å
□ 3400 Å
△ 5460 Å
Recuit à 160 °C
θ - θm (°C)
-120
-80
-40
0
40
80

Figure I-14

2.2 - Lames recuites à 250°C

Nous recuisons les lames à 250°C, température très proche de la température de fusion du Bismuth qui est de 270°C. Les lames ont supporté ce recuit sans qu'il y ait eu, semble-t-il, de réévaporation.

Des essais de recuit au-dessus de cette température, pour des lames de 6000 et de 8000 Å, ont montré qu'à partir de 270°C la résistance devient infinie. Le dépôt de Bismuth est entièrement réévaporé. Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence le rapport 2,3 entre la résistivité du Bismuth à l'état solide et à l'état liquide comme l'avaient montré COLOMBANI et HUET pour des lames placées en sandwich entre deux couches d'oxyde de Bismuth.

Il est également à noter que l'évaporation sur support chauffé au-dessus de 180°C conduit à des lames de Bismuth dont la résistance est pratiquement infinie. Seul subsiste sur la lame support un dépôt très mince.

Pour une nouvelle série de lames, nous opérons de la même façon qu'au paragraphe précédent. La seule différence est que la température de recuit est de 250°C au lieu de 160°C.

Les résultats obtenus entre 500 et 7000 Å sont analogues à ceux obtenus lors du recuit à 160°C.

Les constatations sont les suivantes :

- Les courbes $R = f(\theta)$ (figures I-15 à I-22) présentent des minimuns.
- Les minimums se situent à des températures d'autant plus élevées que l'épaisseur diminue.
- La valeur de la résistivité du minimum croit lorsque l'épaisseur diminue.
- Comme pour le recuit à 160°C, les courbes $\log_e R = f(\theta)$ (figures I-23 à I-30) sont superposables après une translation des axes faisant coïncider leurs minimums.

La courbe expérimentale indépendante de l'épaisseur (figure I-31), représentant la variation de $\frac{\rho}{\rho_m}$ en fonction de $(\theta-\theta_m)$, est identique à celle obtenue lors du recuit à 160°C . Cela justifie le fait que les lames sont stabilisées après 160°C et que l'on peut recuire les couches de Bismuth jusqu'à 250°C sans qu'il y ait de réévaporation, ni quoi que ce soit de nouveau.

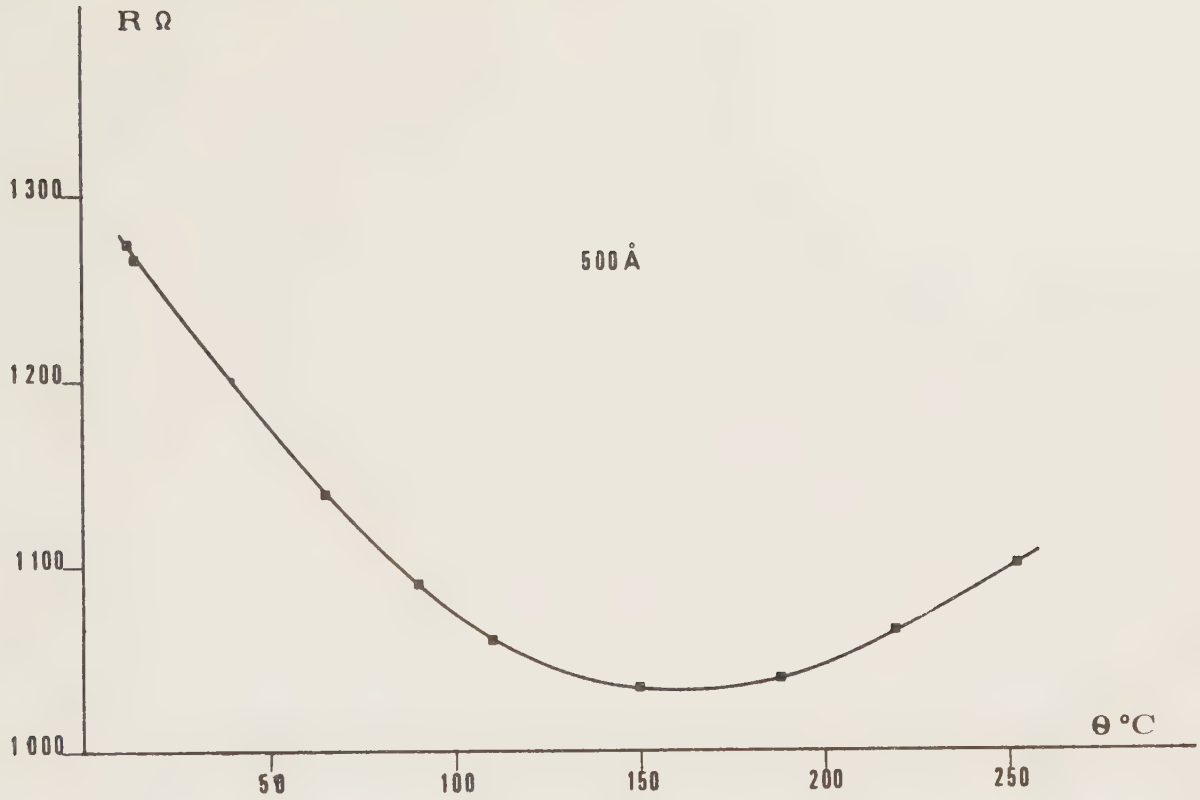


Figure I-15

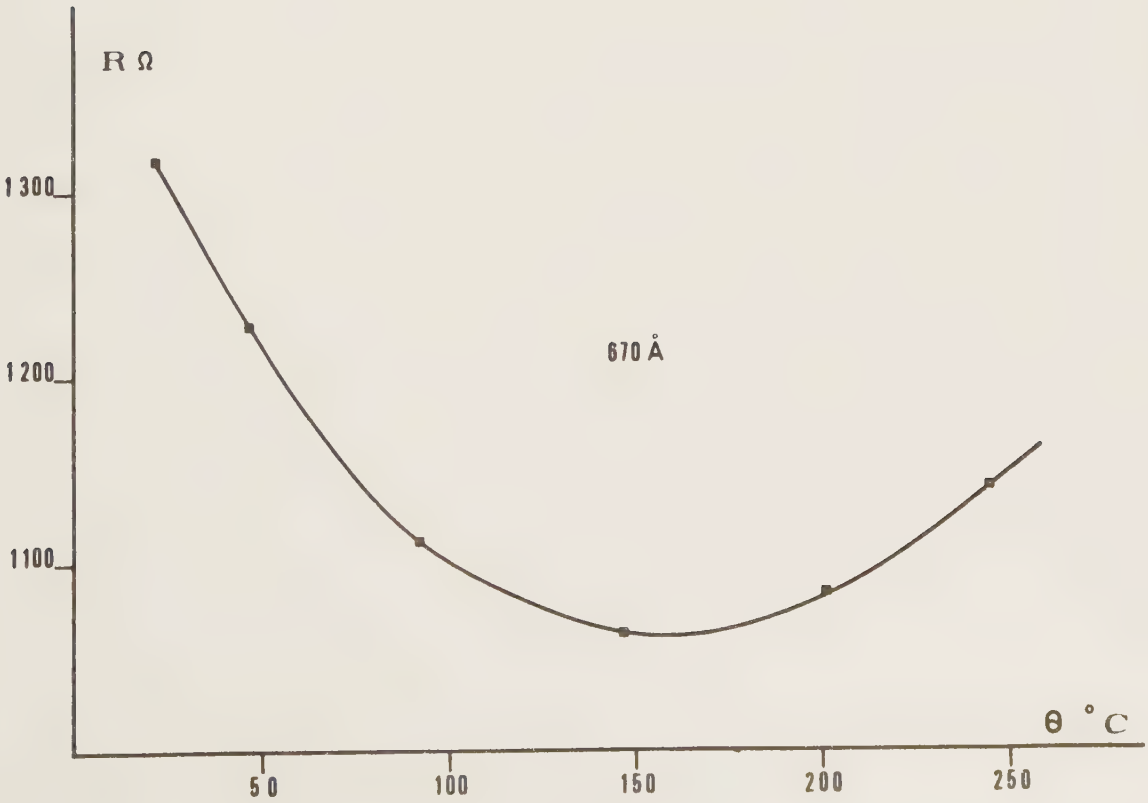


Figure I-16

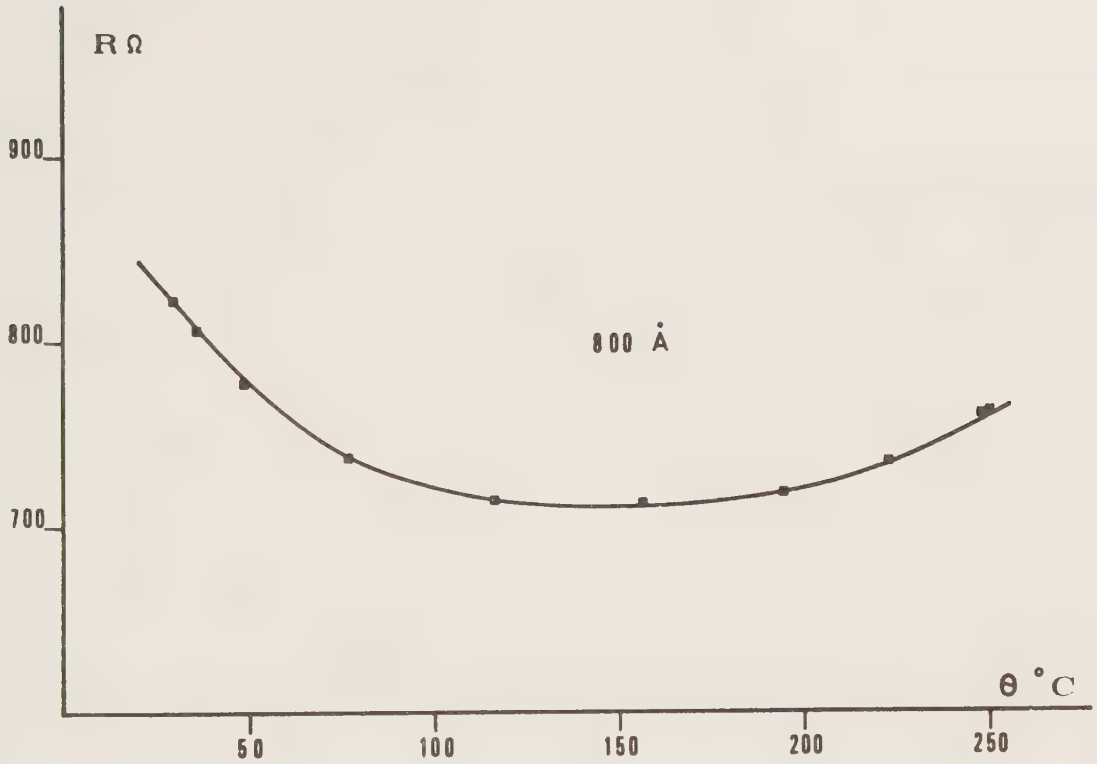


Figure I-17

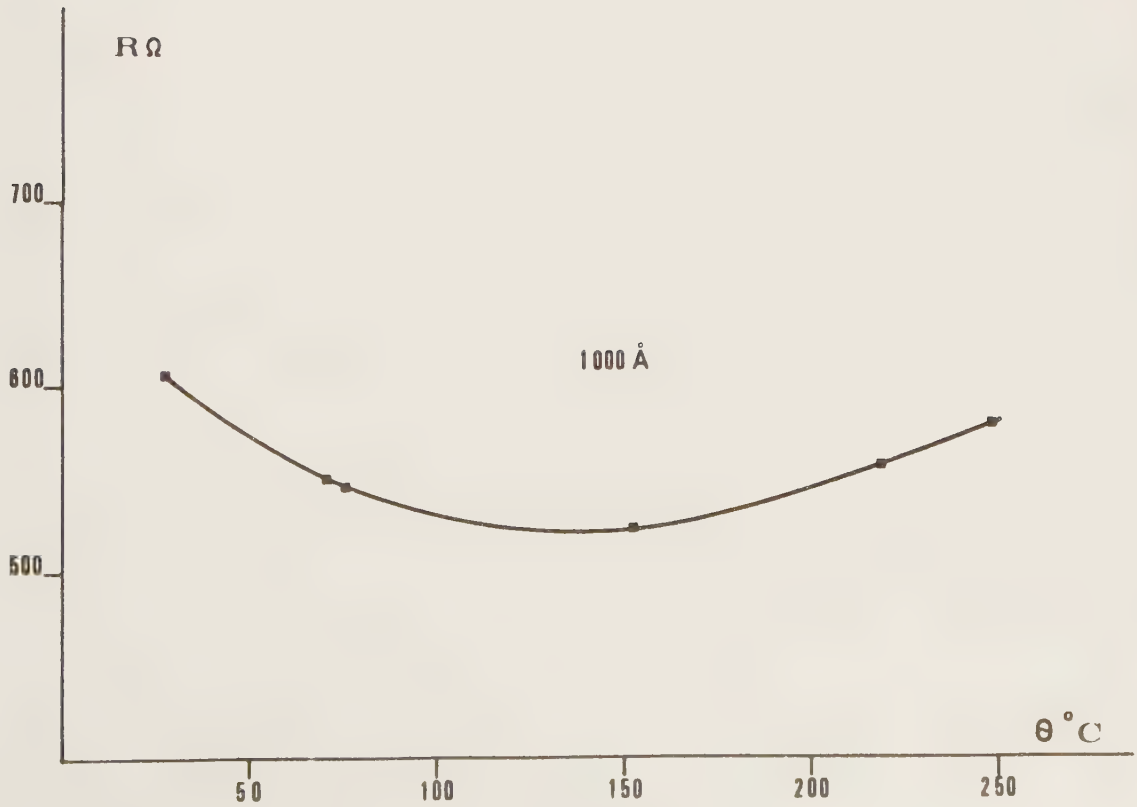


Figure I-18

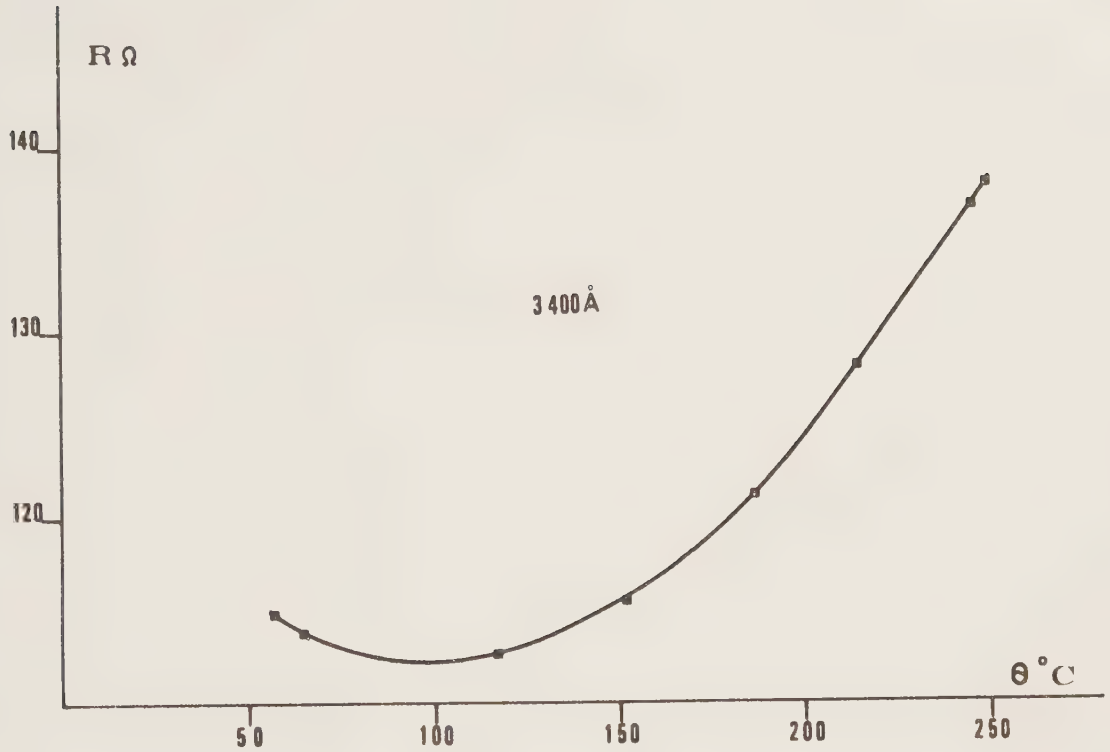


Figure I-19

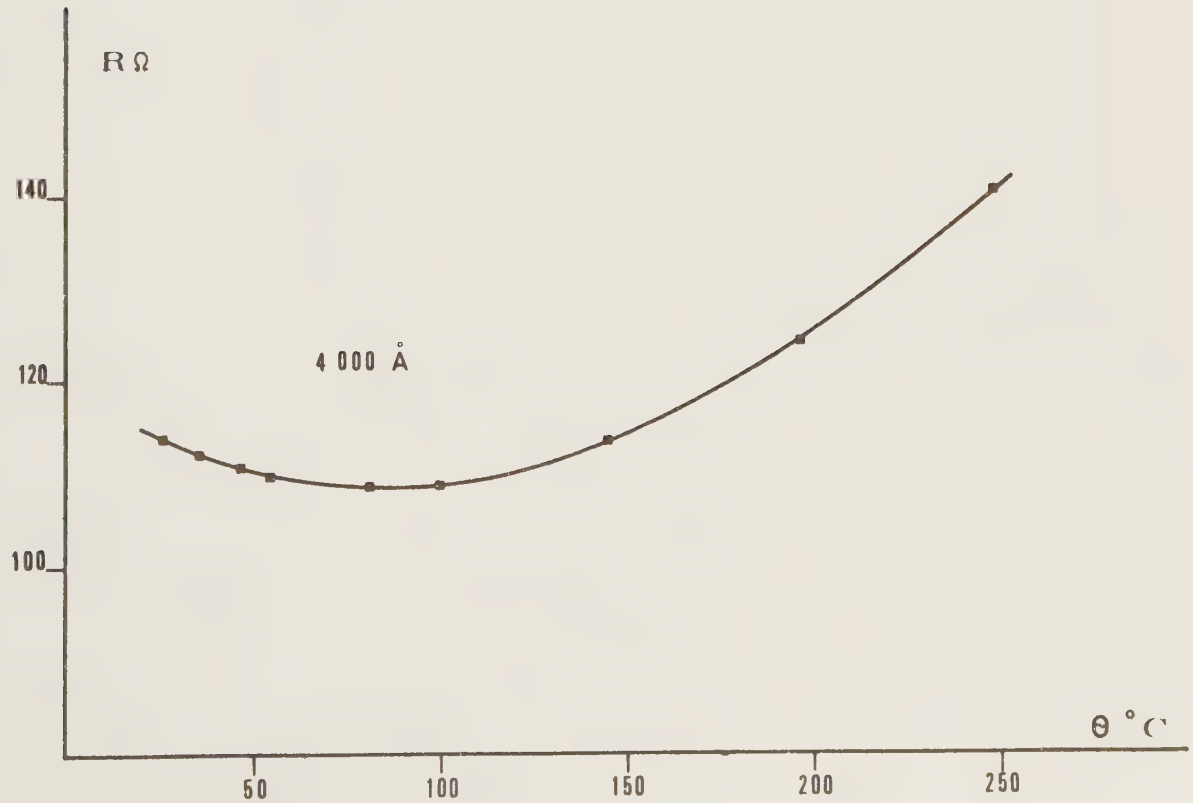


Figure I-20

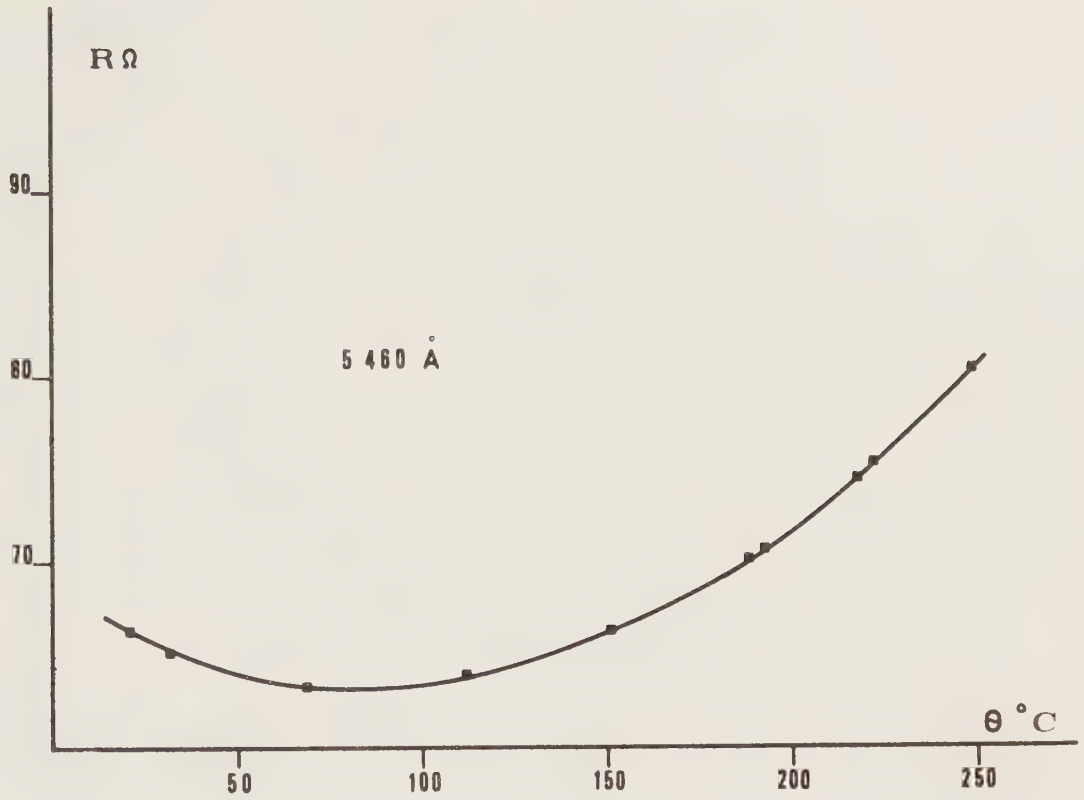


Figure I-21

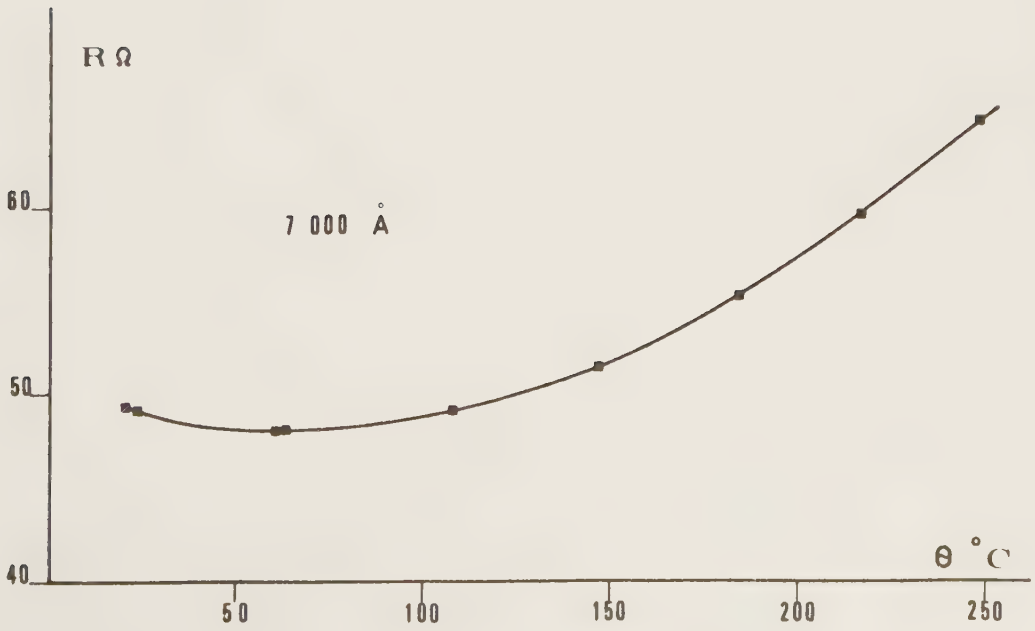


Figure I-22

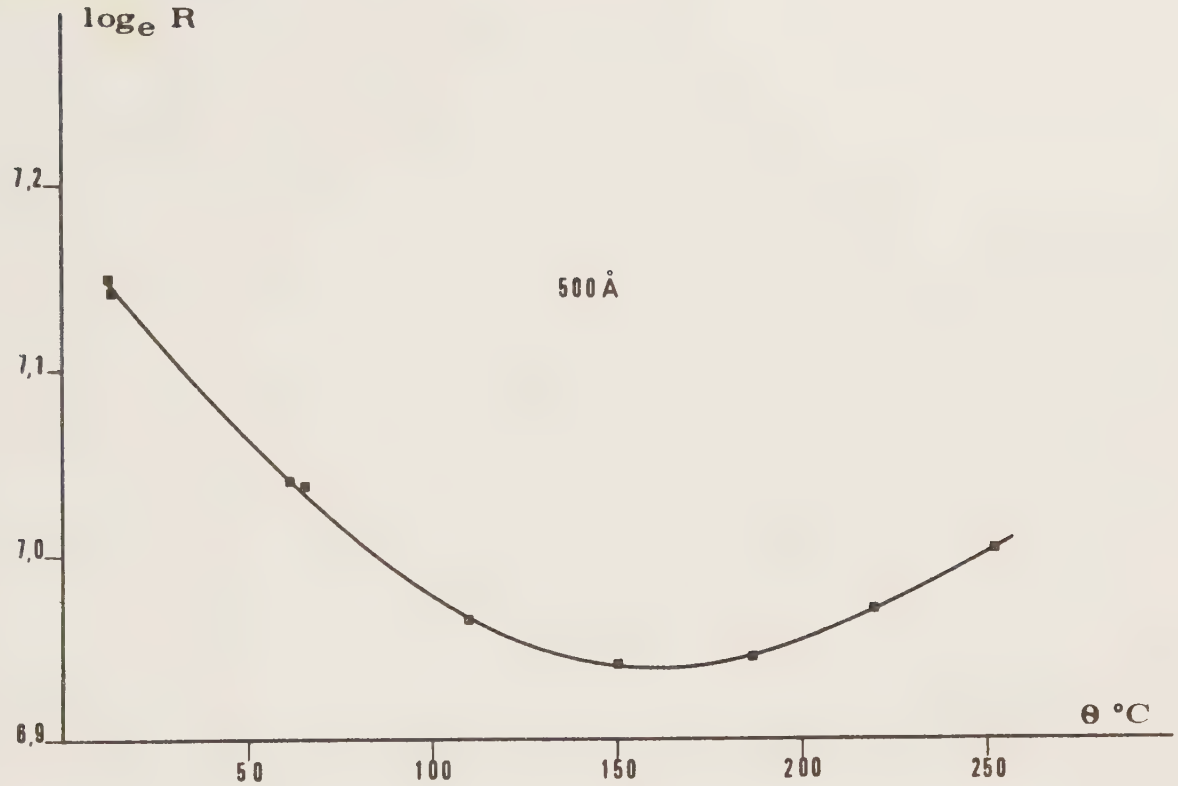


Figure I-23

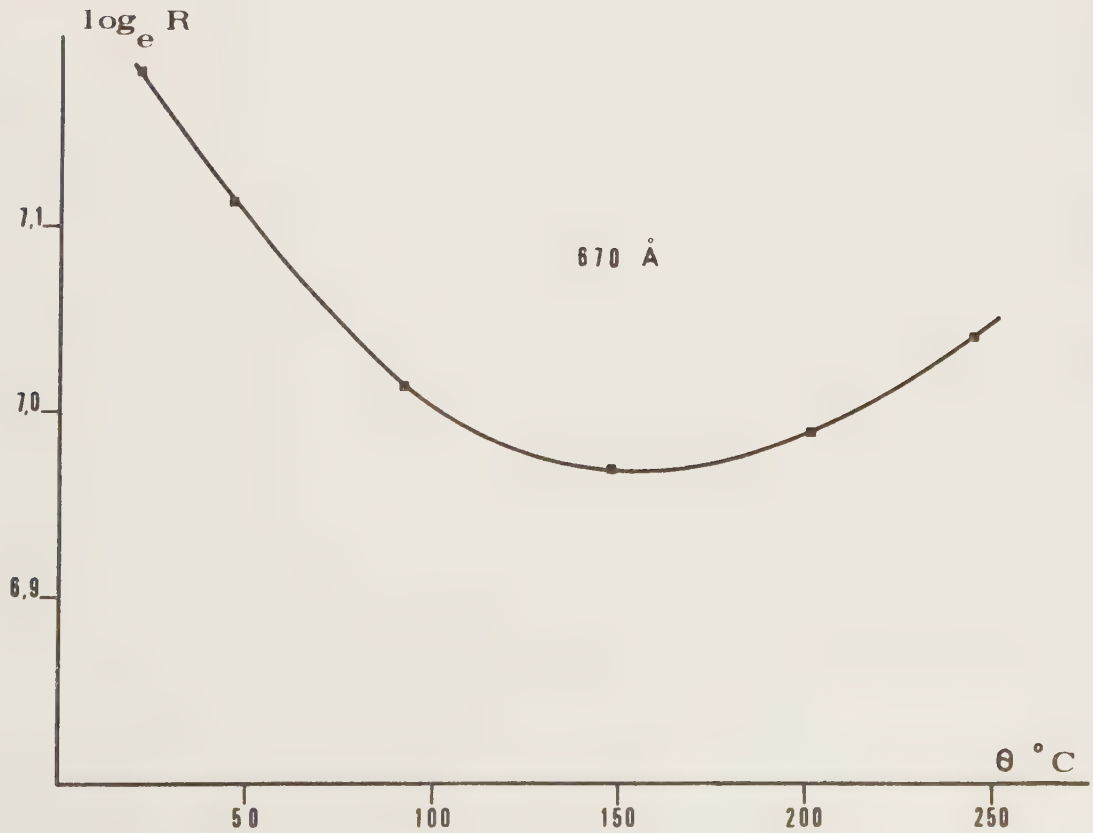


Figure I-24

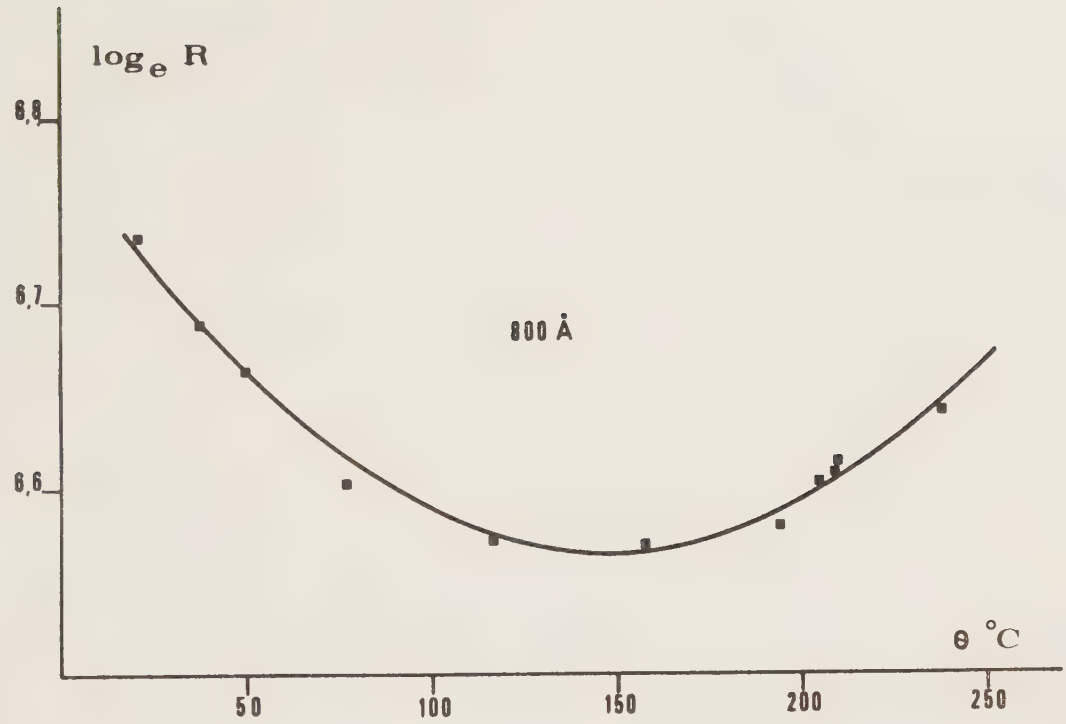


Figure I-25

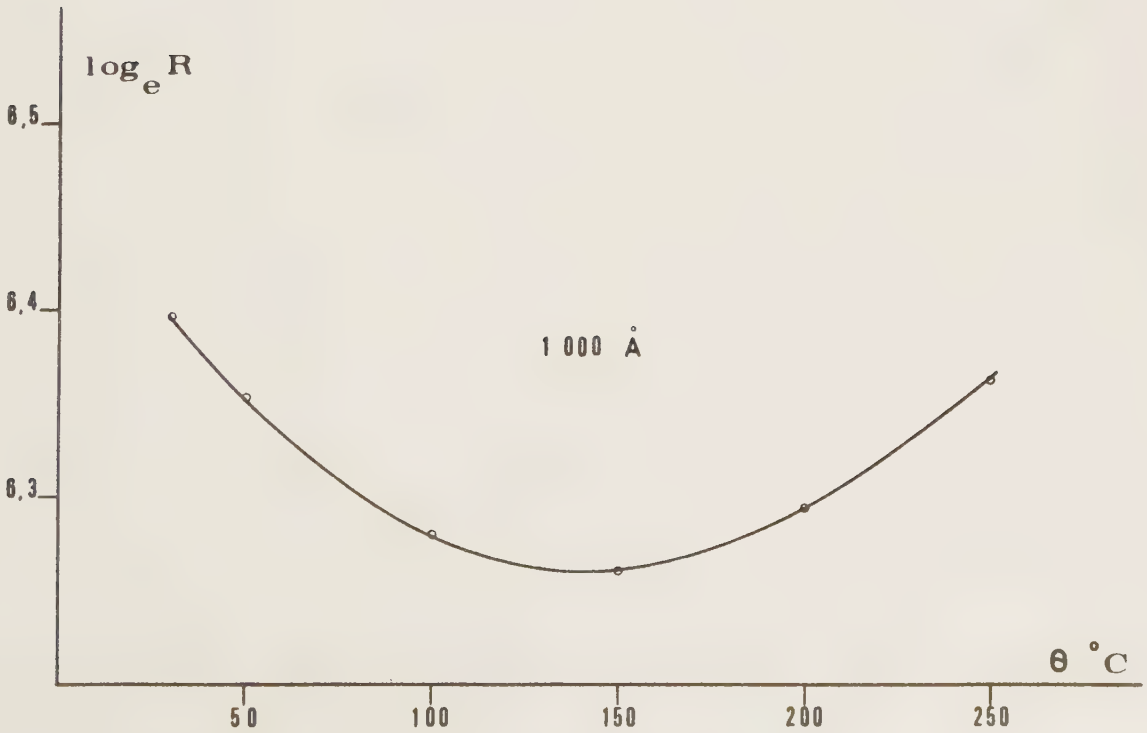


Figure I-26

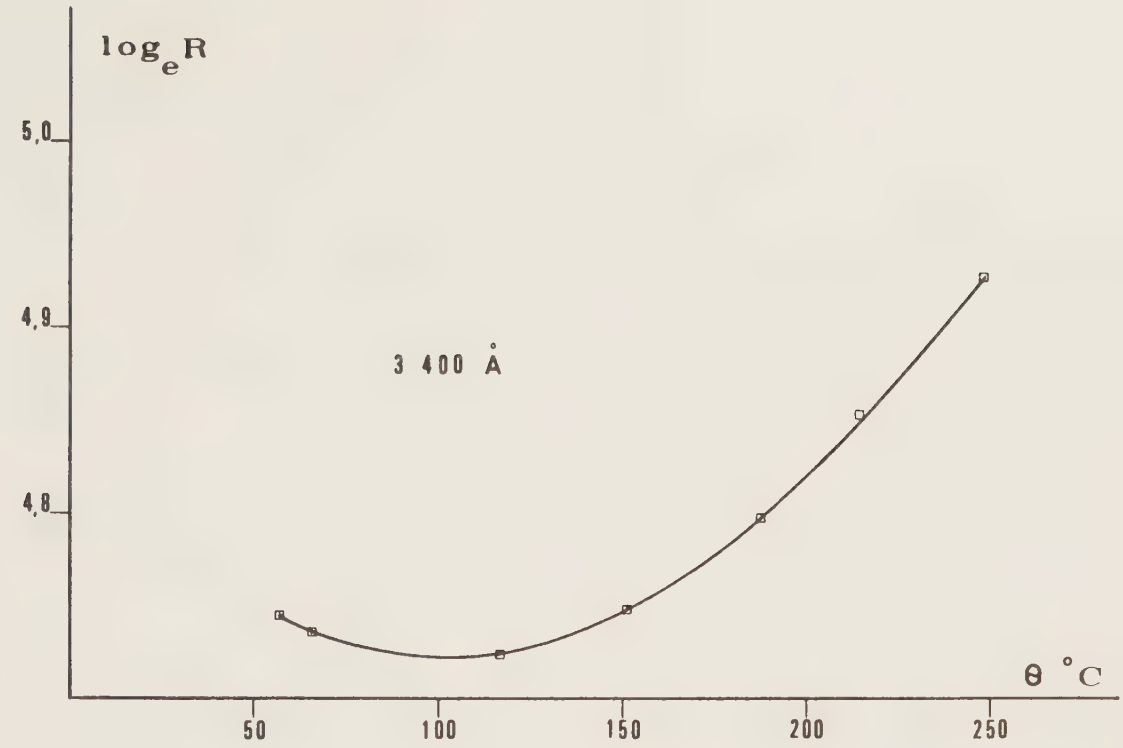


Figure I-27

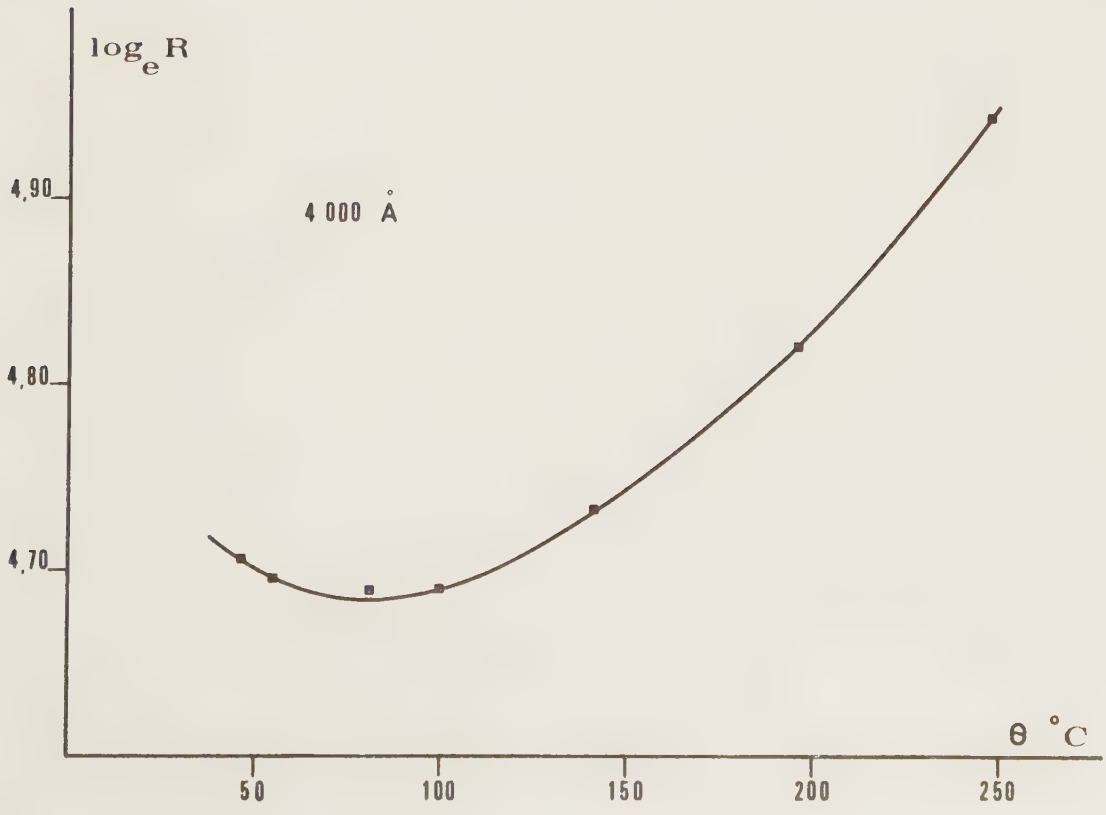


Figure I-28

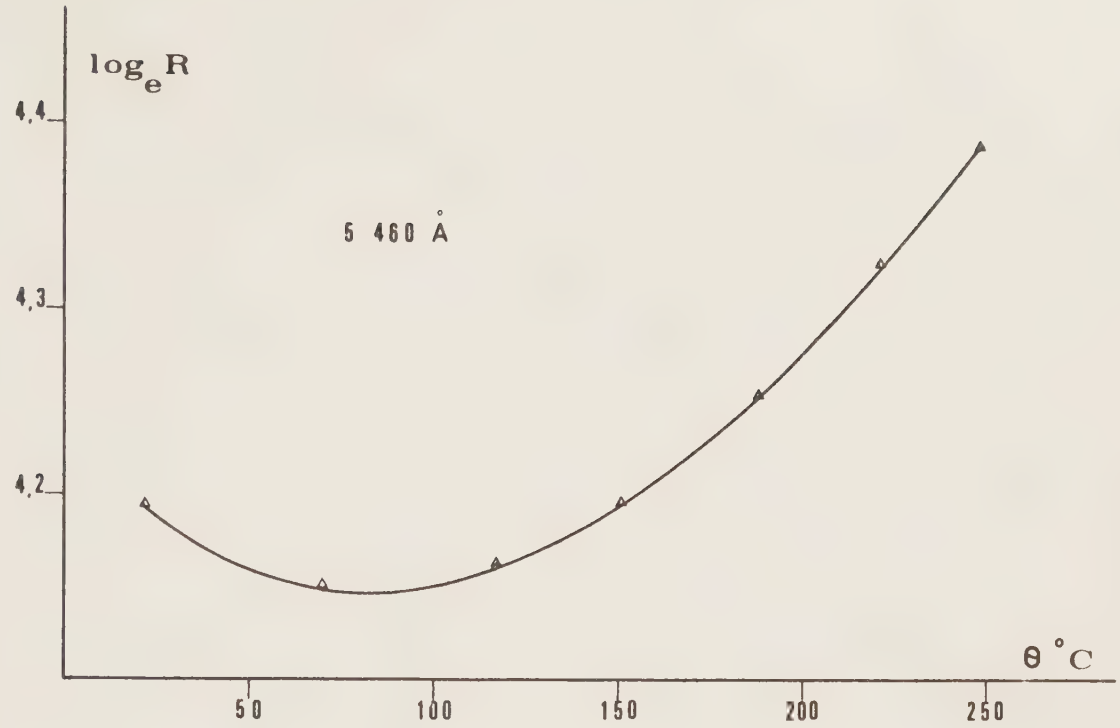


Figure I-29

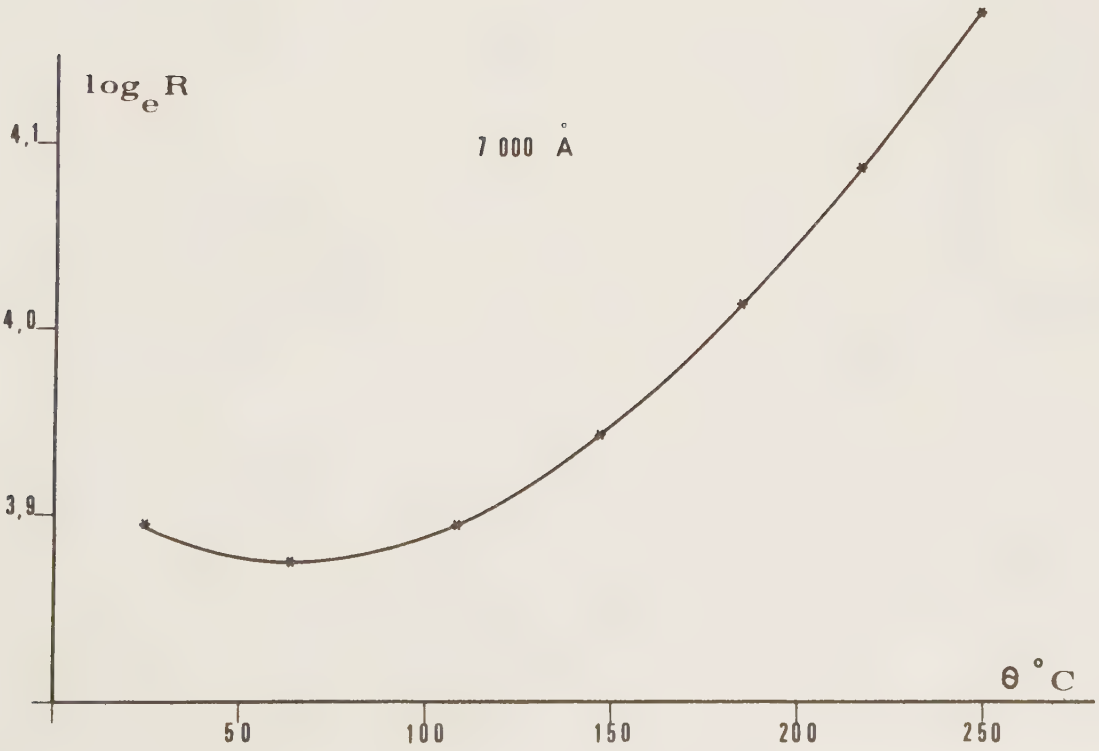


Figure I-30

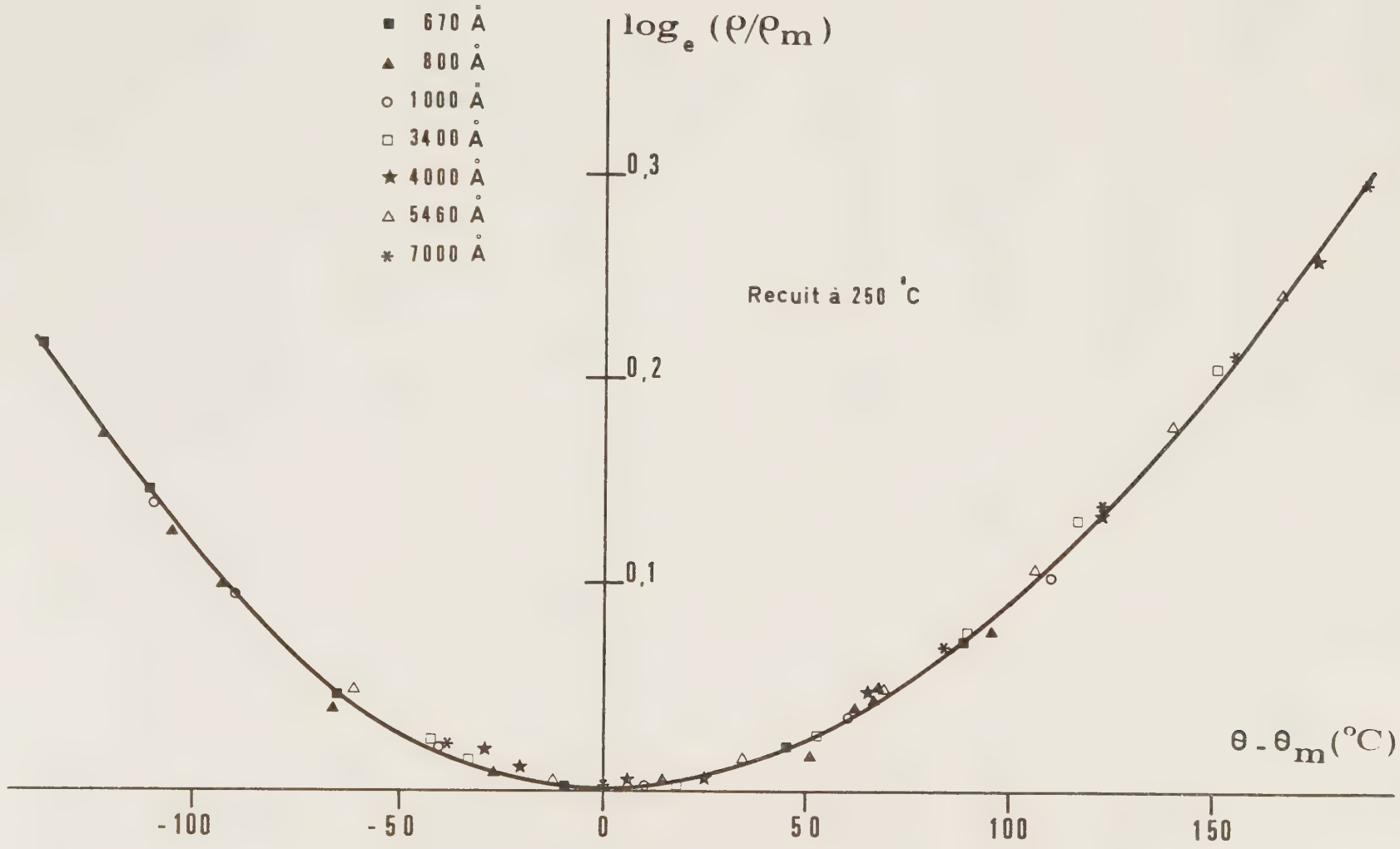

670 Å
800 Å
1000 Å
3400 Å
4000 Å
5460 Å
7000 Å
log e (ρ/ρm)
Recuit à 250 °C
0,3
0,2
0,1
θ - θm (°C)
-100
-50
0
50
100
150

Figure I-31

La variation des deux paramètres θ_m et ρ_m liés à l'épaisseur est donnée figure I-32 et figure I-33.

Le problème est maintenant de savoir si la loi expérimentale sur la variation relative de la résistivité est vraie quelle que soit l'épaisseur ou seulement pour un domaine qu'il nous appartient de délimiter.

Pour une lame de 200 Å (figure I-34), nous obtenons encore une courbe $R = f(\theta)$ présentant un minimum ; mais pour cette épaisseur, la courbe $\log_e R = f(\theta)$ (fig. I-35) n'est plus superposable, après translation, à la courbe unique obtenue.

Nous pensons que pour de telles épaisseurs les lames commencent à être discontinues et nous n'assistons plus au même phénomène bien que les lames présentent des minimums de résistance.

D'autre part, pour les lames de 10 000 Å (fig. I-36), le minimum n'apparaît plus,du moins dans le domaine de température allant de l'ambiant à 250°C.

I.3 - CONCLUSION

L'étude du recuit a montré que l'on peut considérer que les couches minces de Bi sont stabilisées après un recuit à 160°C et qu'elles peuvent supporter un recuit à 250°C.

Il est apparu trois domaines d'épaisseurs :

1) épaisseurs inférieures à 500 Å
2) épaisseurs supérieures à 7000 Å
3) épaisseurs comprises entre 500 et 7000 Å

Pour ce troisième domaine d'épaisseur, on peut rendre compte de la variation de la résistivité en fonction de la température par une courbe unique, indépendante de l'épaisseur et dépendant de 2 paramètres liés à l'épaisseur. Cette courbe, analogue à celle obtenue pour le recuit de 160°C, couvre un domaine de température supérieur à celui de notre étude. Ce phénomène n'a jamais été signalé, à notre connaissance, dans la littérature.

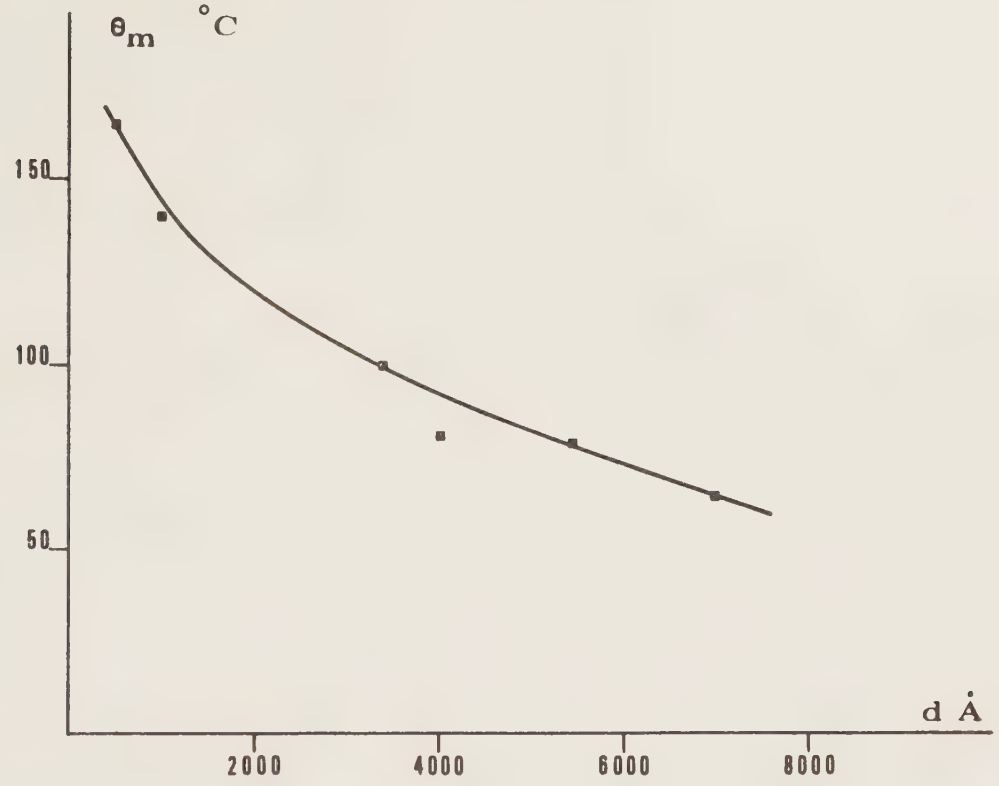


Figure I-32

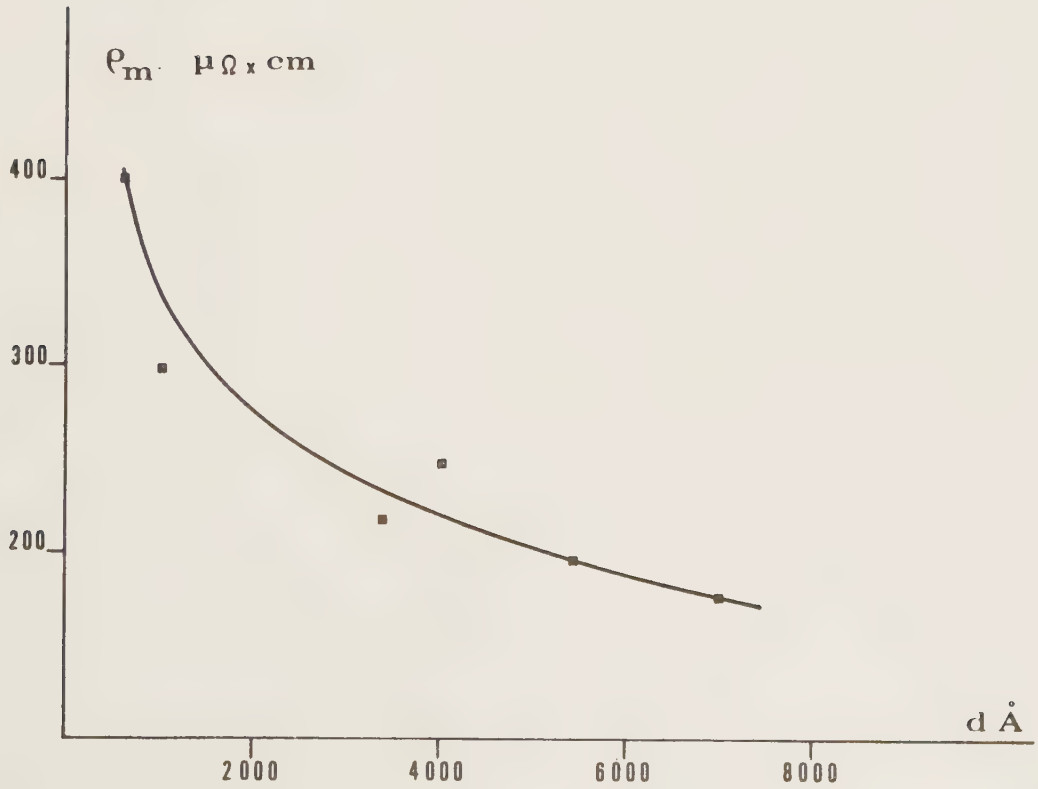


Figure I-33

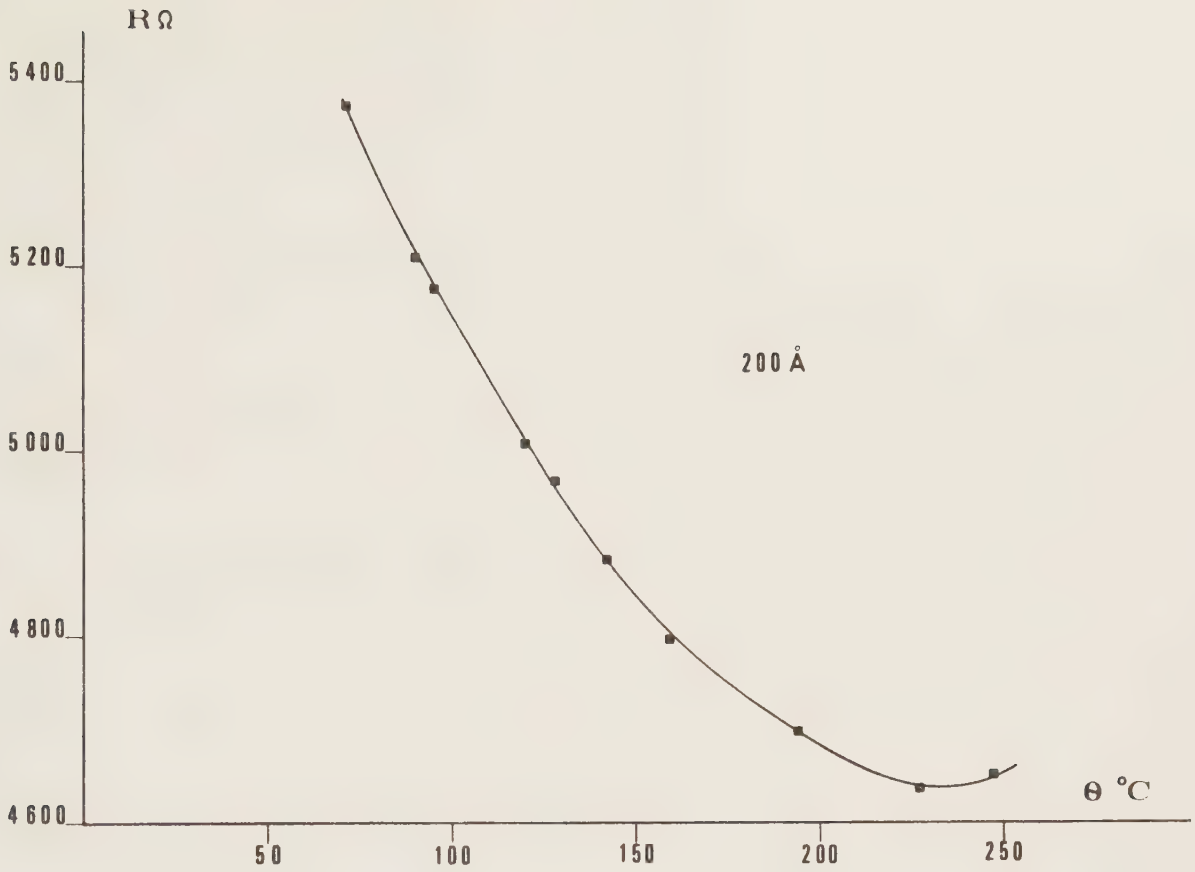


Figure I-34

Figure I-35

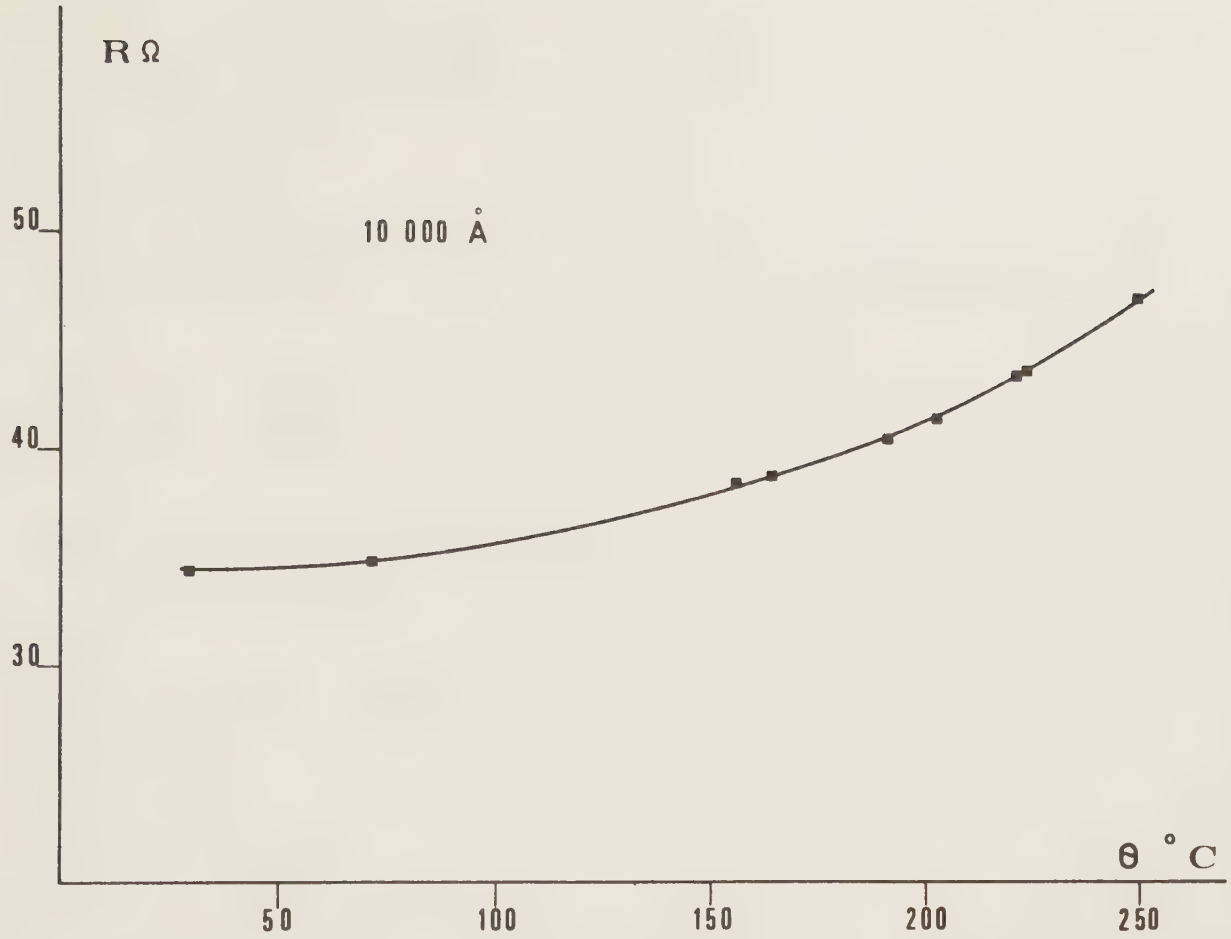


Figure I-36

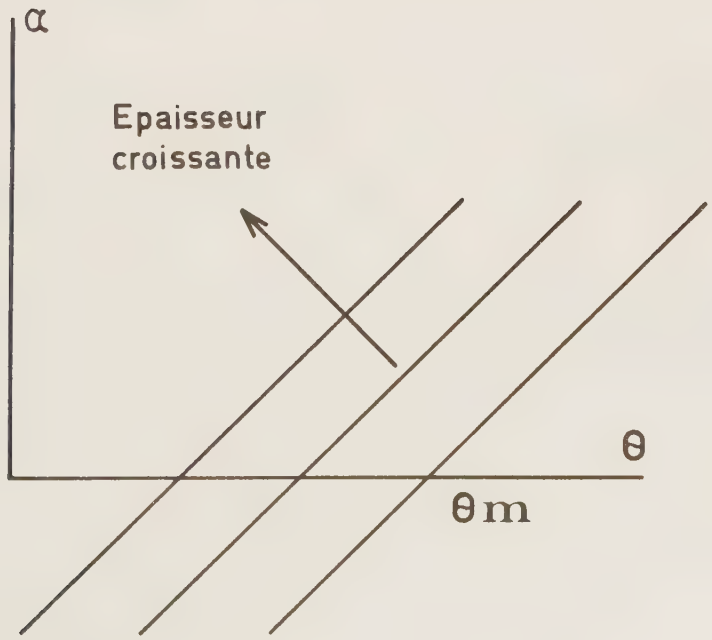


Figure I-37

Cette courbe unique peut, en première approximation, être assimilée à une courbe du 2e ordre de la forme :

$$\log_e \frac{\rho}{\rho_m} = A(\theta-\theta_m)^2$$

Les deux paramètres ρ_m, résistivité du minimum, et θ_m, température du minimum, sont tous les deux croissants lorsque l'épaisseur diminue.

Le coefficient de température est :

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT} = d\,\frac{\log_e R}{dT}$$

Pour une épaisseur donnée, en première approximation :

$$\log_e R - \log_e R_m = A(\theta-\theta_m)^2$$

soit $d \log_e R = 2\,A\,(\theta-\theta_m)\,d\theta$

d'où l'on tire :

$$\alpha = 2A\,(\theta-\theta_m)$$

Toujours dans cette première approximation, la variation du coefficient de température en fonction de la température est une droite dont la pente est indépendante de l'épaisseur. Elle coupe l'axe des températures en θ_m, paramètre caractéristique de l'épaisseur.

Les variations de α en fonction de la température pour des épaisseurs différentes s'obtiennent par translation de cette droite, de telle sorte que l'intersection avec l'axe des températures s'opère à la température du minimum correspondant à l'épaisseur donnée (fig. I-37).

Il nous appartiendra au chapitre III d'essayer d'interpréter l'apparition des minimums et le décalage de température qui est nécessaire pour faire coïncider les variations relatives de la résistance en fonction de la température.

Chapitre II

Propriétés thermoélectriques des lames recuites

Dans ce chapitre, le dispositif de mesure des propriétés thermoélectriques est celui que nous avons retenu pour l'étude des lames non recuites (chapitre II de la 2e partie). Les deux thermocouples BTE-ATE sont serrés directement sur la couche mince de Bismuth. Il a été alors montré que si la force électromotrice thermoélectrique est de la forme $E(\theta) = a\theta+b\theta^2$, il existe entre le pouvoir thermoélectrique moyen $P_{\theta_f}^{\theta_c}$ BTE/Bi mince et la somme des températures des soudures chaude et froide $\theta_c+\theta_f$ la relation simple suivante :

$$P_{\theta_f}^{\theta_c} \text{ BTE/Bi mince} = a + b\,(\theta_c+\theta_f) \qquad |II\text{-}1|$$

La détermination du pouvoir thermoélectrique moyen et des températures des soudures est menée suivant le calcul présenté précédemment (chapitre II de la 2e partie).

La vérification expérimentale de la relation linéaire définie par l'équation II-1 justifie à postériori l'hypothèse émise sur l'équation de la courbe d'étalonnage dont il est alors aisé de connaître les coefficients.

Nous allons montrer que pour les lames recuites à 250°C, cette hypothèse simplificatrice n'est pas vérifiée. La méthode permettant d'obtenir l'équation algébrique de la courbe d'étalonnage doit alors être modifiée.

II.1 - VARIATION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE MOYEN EN FONCTION DE LA SOMME DES TEMPERATURES DES SOUDURES

Les courbes de ces variations sont données par les figures II-1 à II- 5 pour des épaisseurs allant de 670 Å à 7000 Å. Pour toutes ces épaisseurs, les points expérimentaux s'alignent sur deux droites différentes : l'une pour les températures faibles (Domaine I), l'autre pour les températures plus élevées (Domaine II). La disposition des points expérimentaux sur deux courbes différentes ne semblent pas due à des erreurs expérimentales entachant plus particulièrement les points pour lesquels la différence de température entre les deux soudures est la plus faible.

Le fait de ne plus pouvoir rendre compte de la variation considérée au moyen d'une seule droite met en défaut l'hypothèse suivant laquelle la fonction de la courbe d'étalonnage est $a\theta+b\theta^2$ pour tout le domaine de température étudié.

Nous présentons au paragraphe suivant les modifications apportées pour établir, dans le domaine de 0 à 250°C, la relation algébrique de la courbe d'étalonnage sans avoir à la tracer point par point.

II.2 - MODIFICATIONS APPORTEES A LA METHODE DE RECHERCHE DE L'EQUATION ALGEBRIQUE DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Pour une épaisseur donnée et tant que la température ne dépasse pas une certaine valeur (domaine I), la courbe obtenue étant une droite, il est justifié de rendre compte de la courbe d'étalonnage par la relation :

$$E(\theta) = a_1\theta + b_1\theta^2 \qquad |II\text{-}2|$$

Pour les autres points de mesure où interviennent des températures sortant du domaine I, les valeurs de θ_f, θ_c et $E_{\theta_f}^{\theta_c}$ sont connues expérimentalement. Si θ_f appartient au domaine I la force électromotrice thermoélectrique recueillie entre 0 et θ_f est :

$$E(\theta_f) = a_1\theta_f + b_1\theta_f^2 \qquad |II\text{-}3|$$

Dans ces conditions, il est possible de connaître la femt entre 0°C et la température θ_c en ajoutant, à la valeur mesurée entre les températures θ_f et θ_c, la valeur calculée par l'équation II-3 entre 0 et θ_f, soit :

$P^{\theta_c}_{\theta_f\ BTE/Bi\ mince}$ $\mu V/^\circ C$
670 Å
80
70
60
50
100
150
200
$\theta_c+\theta_f$ °C

Figure II-1

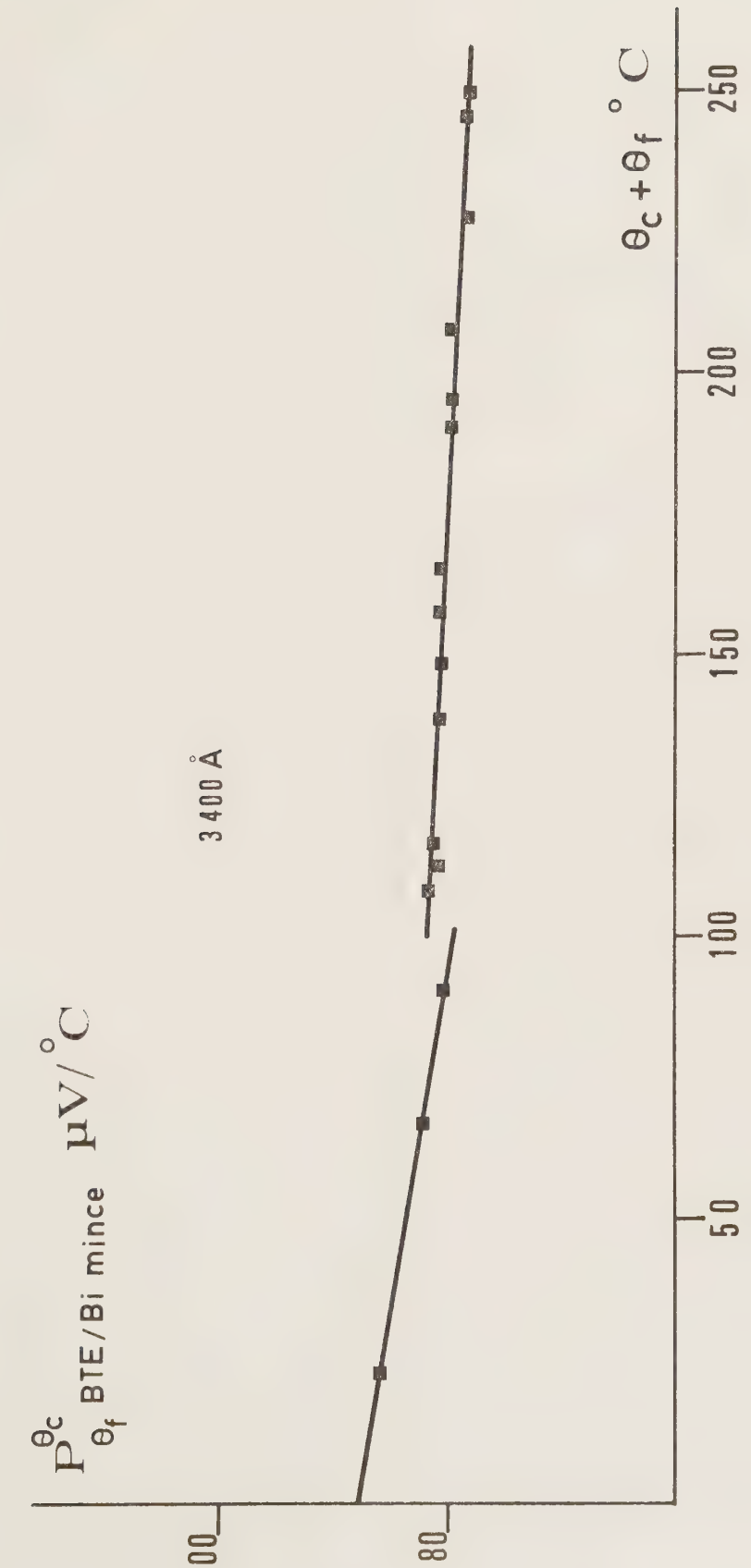

$P^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince $\mu V/^\circ C$
3400 Å
100
80
50
100
150
200
250
$\theta_c + \theta_f$ °C

Figure II-2

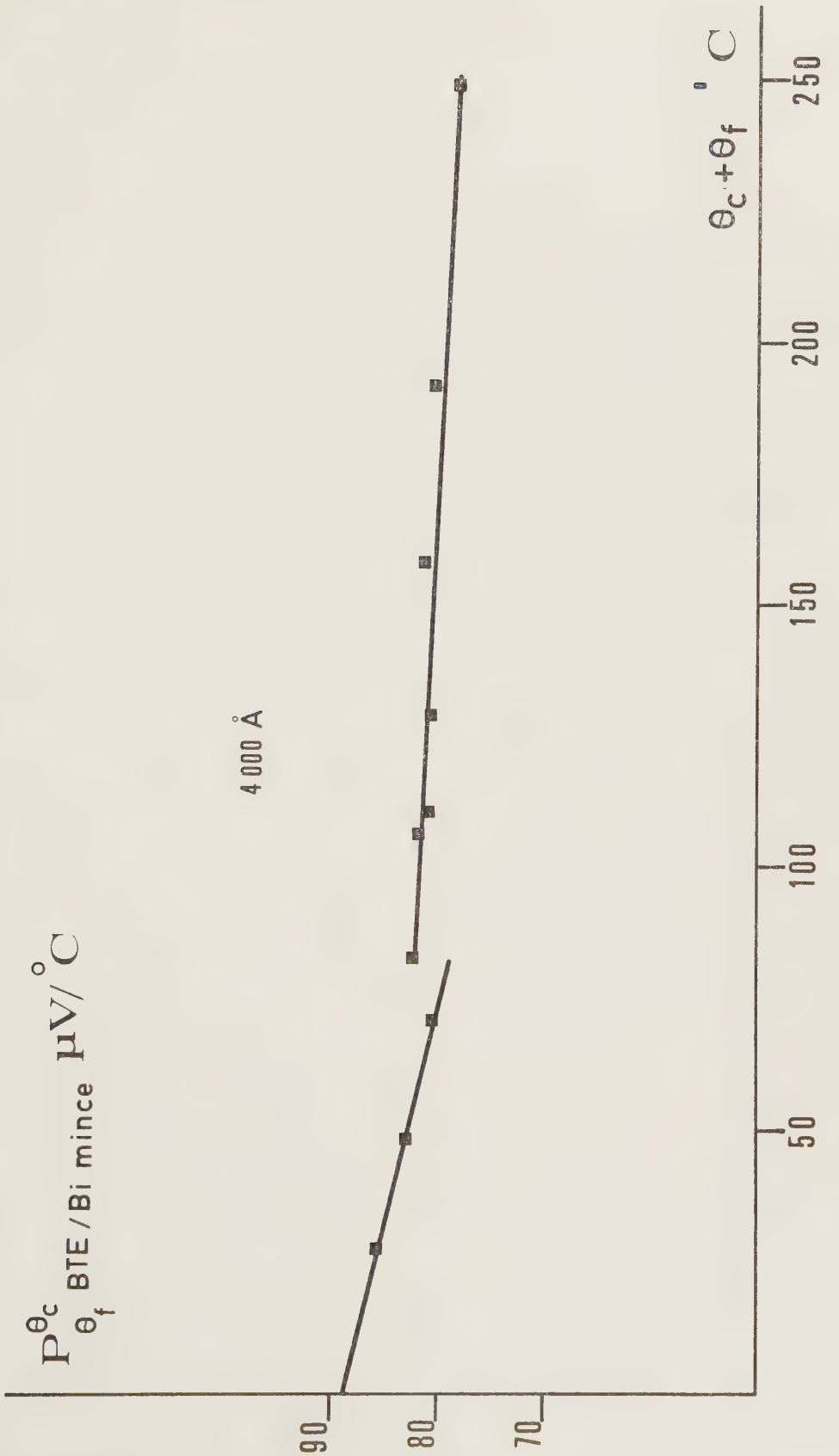

$P^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince $\mu V/^\circ C$
4 000 Å
90
80
70
50
100
150
200
250
$\theta_c+\theta_f$ ' C

Figure II-3

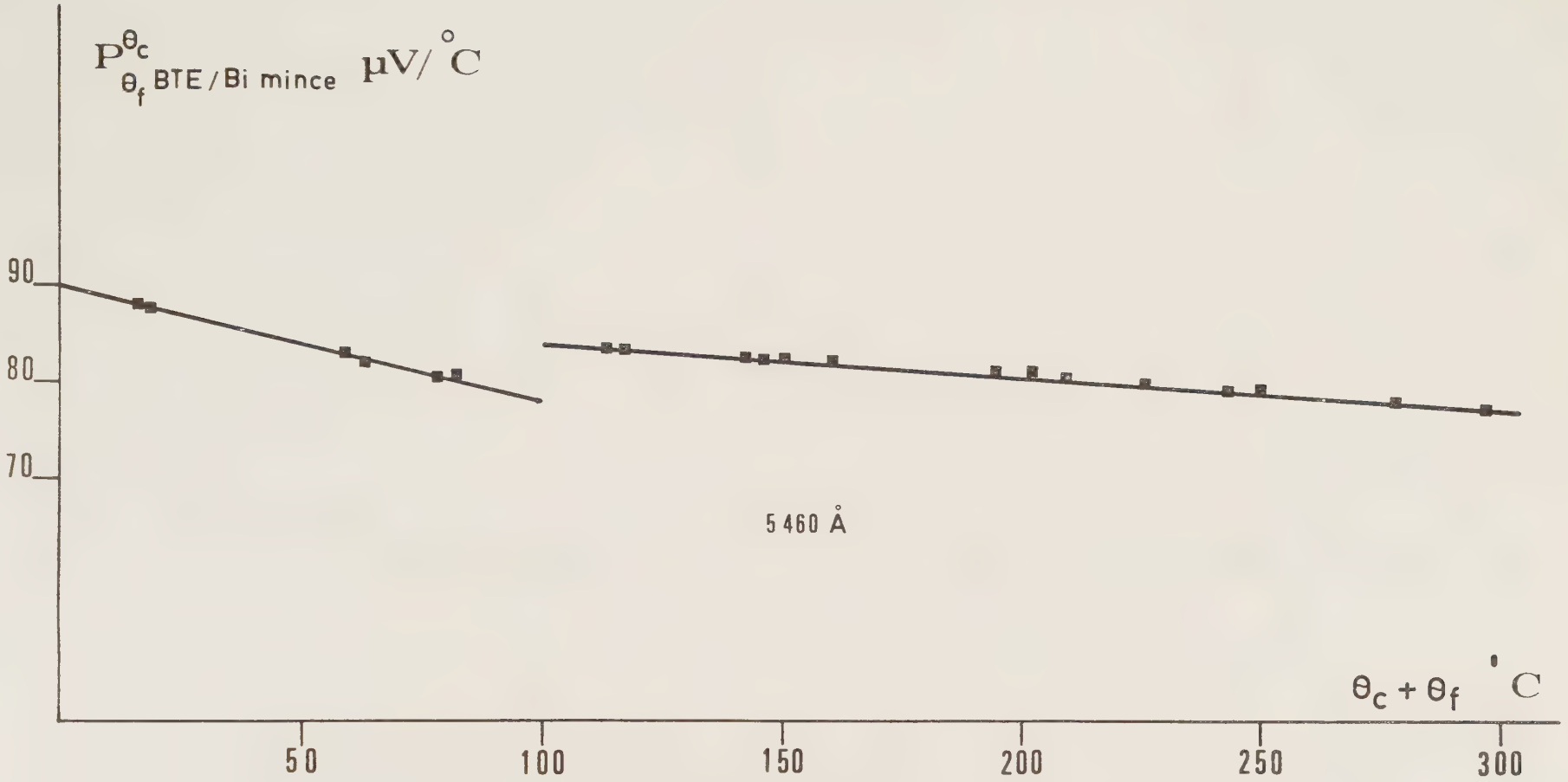

$P^{\theta_c}_{\theta_f\ BTE/Bi\ mince}$ μV/°C
90
80
70
5460 Å
$\theta_c + \theta_f$ °C
50
100
150
200
250
300

Figure II-4

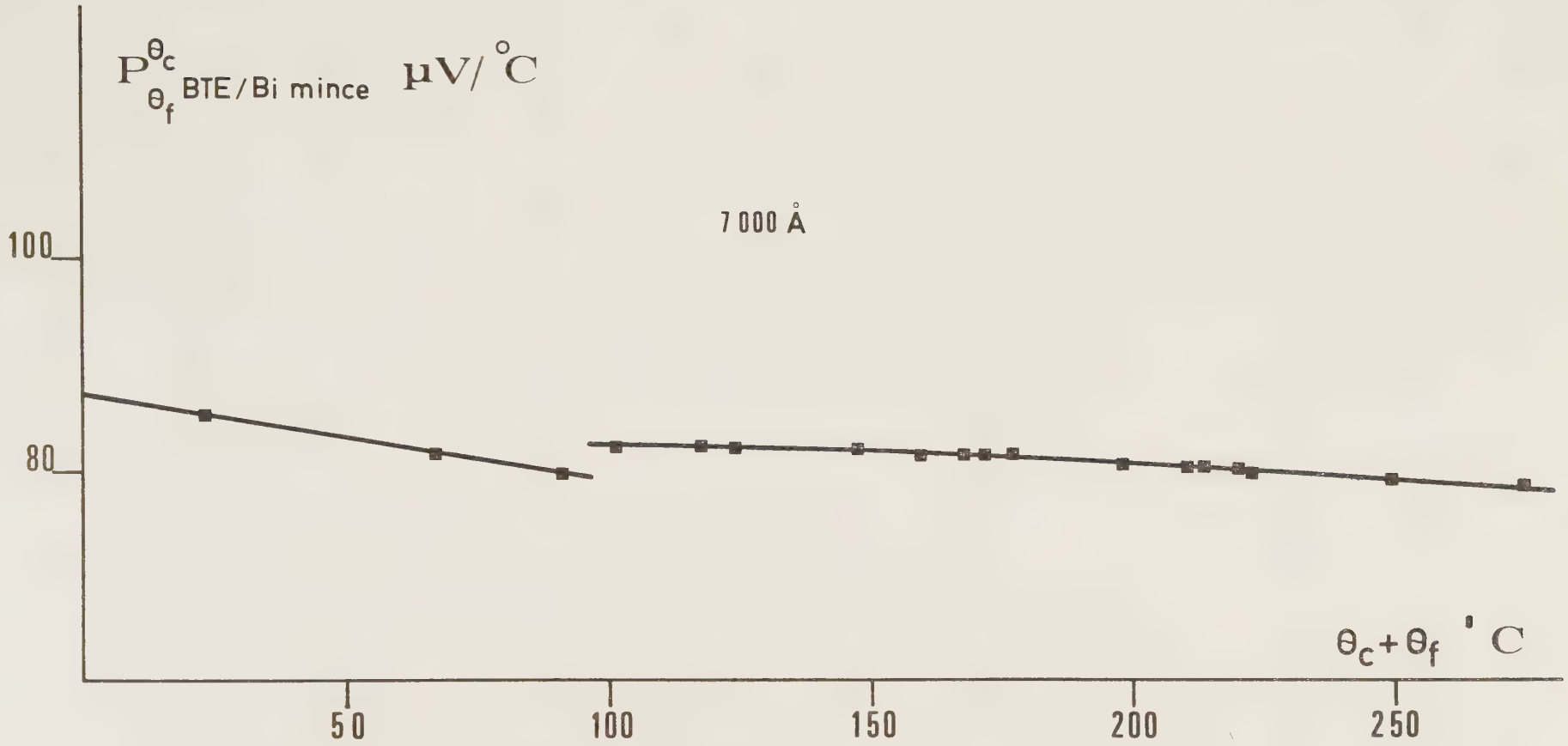

$P^{\theta_c}_{\theta_f}$ BTE/Bi mince μV/°C
7 000 Å
100
80
50
100
150
200
250
$\theta_c + \theta_f$ °C

Figure II-5

$$E(\theta_c) = E^{\theta_c}_{\theta_f} + E(\theta_f) = E^{\theta_c}_{\theta_f} + a_1\theta_f + b_1\theta_f^2 \qquad |II\text{-}4|$$

La courbe d'étalonnage $E(\theta)$ est alors parfaitement déterminée pour tout le domaine de température. Elle comprend le domaine I où les coefficients sont a_1 et b_1 et le domaine II où elle peut être tracée point par point. En supposant que dans ce dernier domaine l'équation est de la forme $(a_2\theta + b_2\theta^2 + C_2)$ on peut procéder à la recherche des coefficients puisqu'à chaque valeur θ_c correspond la femt $E(\theta_c)$.

II.3 - DETERMINATION DES DIFFERENTS COEFFICIENTS

Pour les deux domaines de température, une méthode de recherche des coefficients par le calcul conduit à des résultats plus précis qu'une détermination graphique.

3.1 - Calcul des coefficients a_1 et b_1 du Domaine I.

En posant $P^{\theta_c}_{\theta_f} = Y$ et $\theta_c + \theta_f = X$, on dispose d'un ensemble de couples de points (X_i, Y_i).

La méthode de calcul consiste à rendre minimum la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et celles calculées par l'équation recherchée.

La somme des carrés des écarts est :

$$f = \sum_{i=1}^{n} (a_1 + b_1 X_i - Y_i)^2$$

où n est le nombre de points de mesure considéré.

Cette fonction f dépendant de 2 variables a_1 et b_1 est minimum lorsque les dérivées partielles par rapport à a_1 et b_1 sont toutes les deux nulles. Cette condition conduit à un système de deux équations linéaires :

$$\frac{\partial f}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^{n} 2(a_1+b_1X_i-Y_i) = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial b_1} = \sum_{i=1}^{n} 2(a_1+b_1X_i-Y_i)\, X_i = 0$$

Soit :

$$na_1 + b_1 \Sigma X_i - \Sigma Y_i = 0$$

$$a_1 \Sigma X_i + b_1 \Sigma(X_i^2) - \Sigma X_iY_i = 0$$

La résolution du système donne :

$$b_1 = \frac{n \Sigma X_iY_i - \Sigma(X_i)\, \Sigma(Y_i)}{n \Sigma(X_i)^2 - (\Sigma X_i)^2}$$

$$a_1 = \frac{\Sigma Y_i - b_1 \Sigma X_i}{n}$$

Ce calcul doit être répété pour chaque épaisseur. Aussi nous l'avons programmé en langage Fortran pour le faire effectuer par un ordinateur Honeywell. Il suffit d'introduire comme données les couples de valeurs (X_i,Y_i) et n, le nombre de points de mesure, pour obtenir comme résultat final les coefficients a_1 et b_1.

3.2 - Calcul des coefficients a_2, b_2 , c_2 du Domaine II

Les couples de points θ_c et $E(\theta_c)$ sont déterminés par l'équation II-4 en utilisant les coefficients a_1 et b_1 précédemment calculés. La méthode employée pour la recherche des coefficients de la courbe

$$E(\theta) = a_2\theta + b_2\theta^2 + c_2 \qquad |II\text{-}5|$$

fait aussi appel à la recherche du minimum de la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et calculées par II-5.

Nous posons :

$$\theta_c = X \quad \text{et} \quad E(\theta_c) = E_{\theta_f}^{\theta_c} + a_1\theta_f + b_1\theta_f^2 = Y$$

La somme des carrés des écarts est :

$$f = \sum_{i=1}^{n} (a_2X_i + b_2X_i^2 + c_2 - Y_i)^2$$

où n est le nombre de points de mesure.

Cette fonction dépendant de 3 paramètres a_2, b_2, c_2 est minimum lorsque les dérivées partielles par rapport à a_2, b_2, c_2 sont nulles, ce qui conduit à un système de 3 équations linéaires :

$$\frac{\partial f}{\partial a_2} = \sum_{i=1}^{n} 2(a_2X_i + b_2X_i^2 + c_2 - Y_i)\, X_i = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial b_2} = \sum_{i=1}^{n} 2(a_2X_i + b_2X_i^2 + c_2 - Y_i)\, X_i^2 = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial c_2} = \sum_{i=1}^{n} 2(a_2X_i + b_2X_i^2 + c_2 - Y_i) = 0$$

soit :

$$a_2\, \Sigma(X_i^2) + b_2\, \Sigma(X_i^3) + c_2\, \Sigma\, X_i - \Sigma\, X_iY_i = 0$$

$$a_2\, \Sigma(X_i^3) + b_2\, \Sigma(X_i^4) + c_2\, \Sigma(X_i^2) - \Sigma\, Y_iX_i^2 = 0$$

$$a_2\, \Sigma\, X_i + b_2\, \Sigma(X_i^2) + n\, c_2 - \Sigma\, Y_i = 0$$

Système que l'on peut mettre sous la forme

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T_{14} \\ T_{24} \\ T_{34} \end{vmatrix} \qquad |\text{II-6}|$$

La première matrice contient les éléments de symétrie suivants :

$T_{12} = T_{21}$
$T_{31} = T_{13}$
$T_{32} = T_{23} = T_{11}$

D'autre part $T_{33} = n$, n est le nombre de points de mesure.

La connaissance du tableau T(3,4) se réduit au calcul de 7 termes du fait des symétries. Pour résoudre le problème, nous avons utilisé la méthode de Crout[33] dont nous rappelons brièvement le principe.

L'expression II-6 s'écrit :

$$|M|\ |K| = |D|$$

où |M| est une matrice carrée, |K| la matrice colonne des coefficients cherchés et |D| la matrice colonne des seconds membres.

On peut remplacer la matrice carrée |M| par le produit d'une matrice triangle supérieure |S| dont la diagonale est unitaire et d'une matrice triangle inférieure |L|, soit :

$$|M|\ |K| = |L|\ |S|\ |K| = |D|$$

La dernière matrice peut encore s'écrire :

$$|D| = |L|\ |B|$$

En simplifiant par |L|, il vient :

$$|S|\ |K| = |B|$$

Cette dernière relation conduit à la détermination des coefficients en commençant par le dernier terme de la matrice colonne |K|.

Ce procédé présente l'avantage de diminuer le nombre d'opérations à effectuer et celui en vue du calcul par ordinateur, de conserver le même nombre de mémoires en remplaçant, au cours du calcul, les éléments de |T| par ceux de |L| et de |S| et ceux de |D| par ceux de |B|.

Nous avons établi le programme Fortran permettant à la fois le calcul des coefficients du tableau T et,à partir de ces coefficients,la résolution du système par la méthode de Crout. Il suffit, dans ce programme, d'introduire comme données les couples de valeurs (X_i, Y_i) et n, nombre de points de mesure, pour obtenir les coefficients a_2, b_2, c_2.

La courbe d'étalonnage est ainsi, pour chaque épaisseur, définie algébriquement. Elle se compose de deux parties, chacune d'elles ayant une forme algébrique simple.

II.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 - Coefficients de la courbe d'étalonnage

Le résultat du calcul des coefficients pour des lames d'épaisseurs différentes est donné dans le tableau suivant :

Epaisseurs en Å	Domaine I		Domaine II		
	a_1 µV/°C	b_1 µV/(°C)^2	a_2 µV/°C	b_2 µV/(°C)^2	c_2 µV
7 000	88,61	- 0,1486	92,65	- 0,0466	- 580
5 460	89,92	- 0,1186	94,56	- 0,052	- 570
4 000	89,36	- 0,129	85,45	- 0,024	- 52
3 400	87,79	- 0,0808	95,66	- 0,06017	- 791
670	74,41	- 0,0346	87,91	- 0,0446	- 889

Les coefficients b sont toujours négatifs. Il est justifié d'introduire dans le deuxième domaine la constante c_2, la seconde courbe ne passant pas obligatoirement par l'origine. On choisit les points de mesure de chaque domaine d'après l'étude du paragraphe II-1.

4.2 - Courbes d'étalonnage

Sur les figures II-6 à II-10, nous comparons les courbes d'étalonnage déterminées de façon algébrique à celles que l'on peut tracer point par point. Pour chaque épaisseur, les deux courbes sont en bon accord. Les écarts chiffrés pour le domaine II sont donnés dans les tableaux suivants pour trois formes d'épaisseurs différentes (grande, faible et moyenne épaisseur).

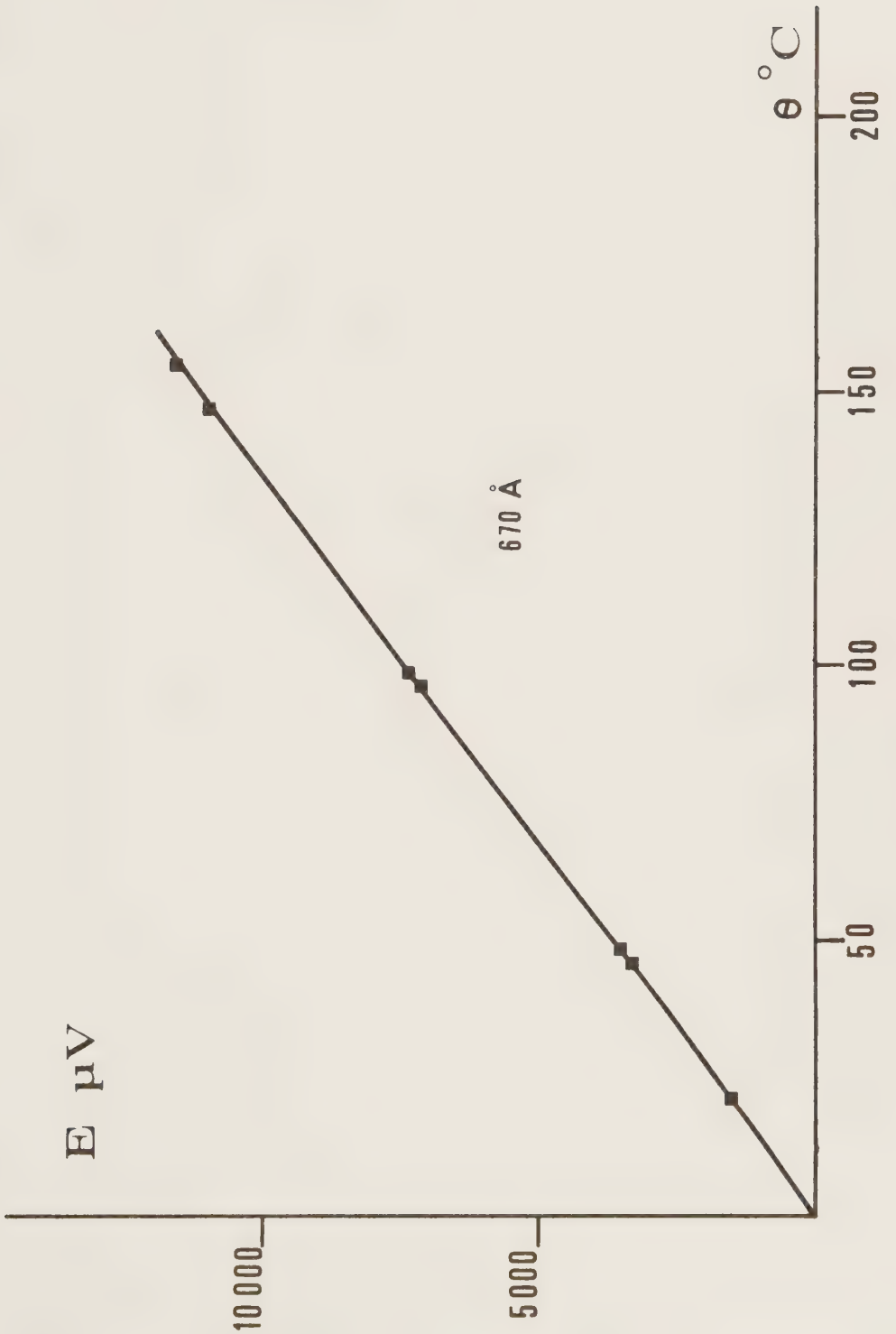


Figure II-6

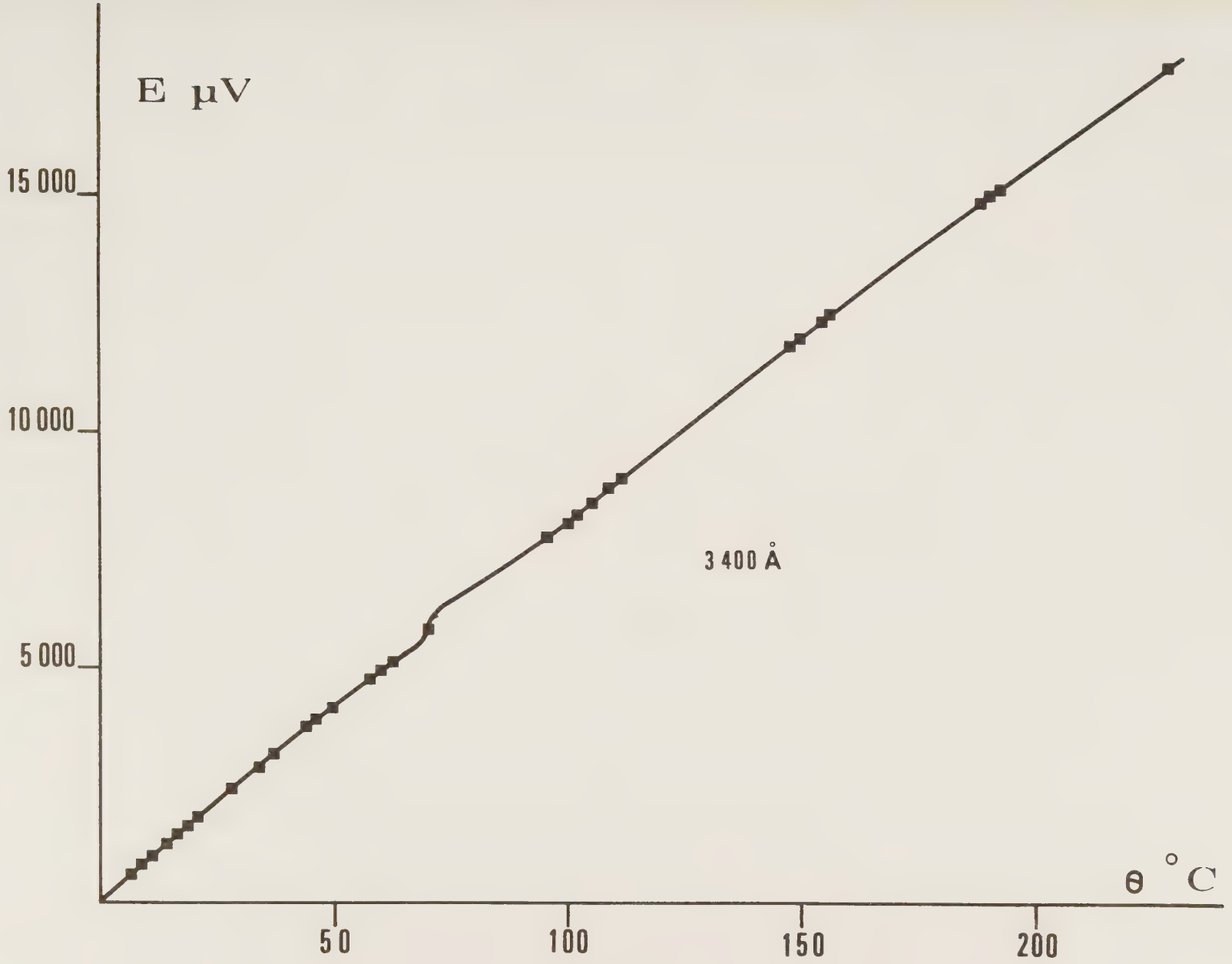


Figure II-7

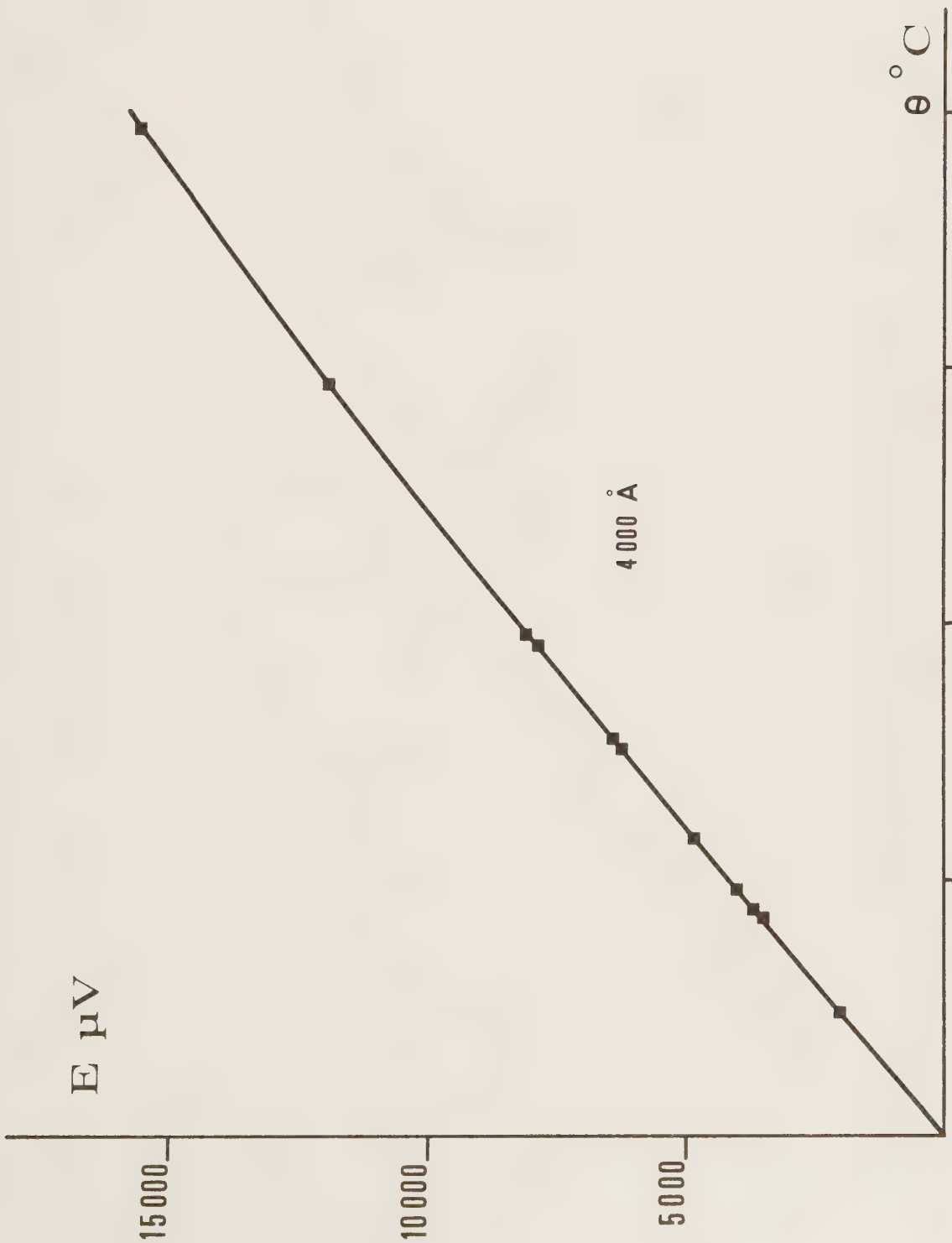


Figure II-8

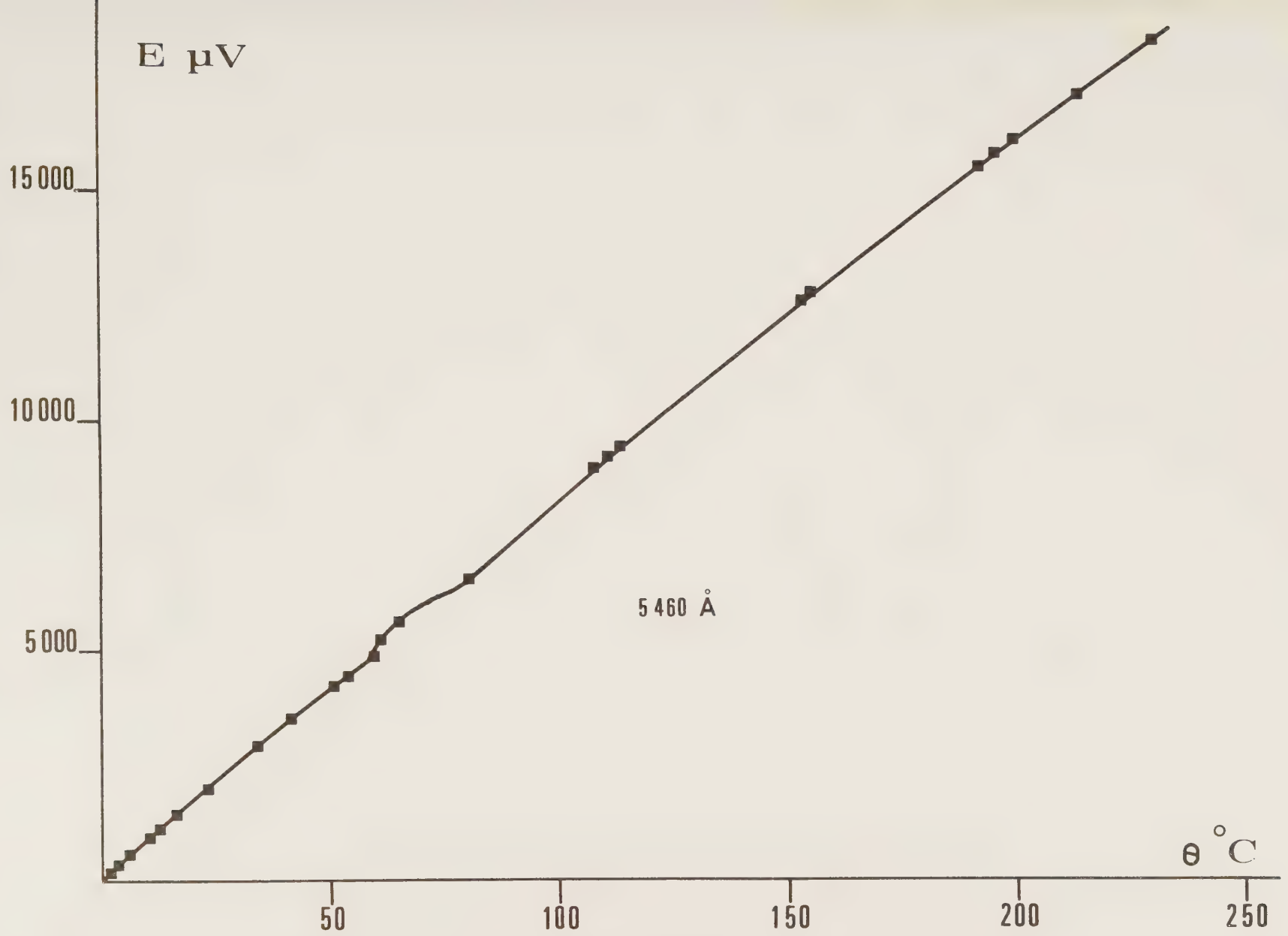


Figure II-9

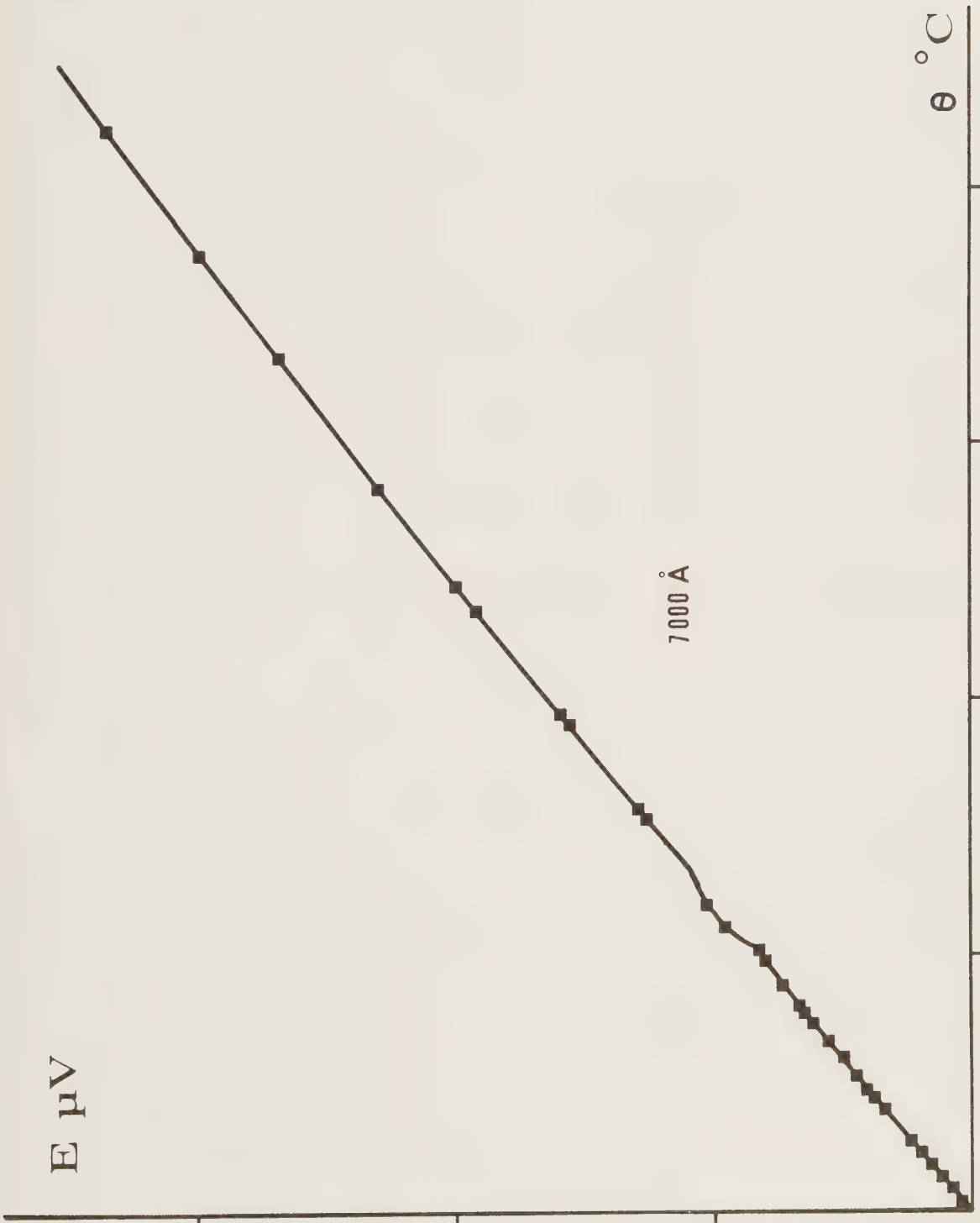


Figure II-10

Epaisseur de 7 000 Å

θ_c en °C	$E(\theta_c)$(eq. II-4) en µV	$E(\theta_c)$ calculée(eq. II-5) en µV	$E(\theta_c)$ calculée $-E(\theta_c)$ mesurée en µV
122,000	9960,0	10030,1	70,1
117,500	9657,0	9663,4	6,4
167,250	13643,0	13613,0	-30,0
209,750	16783,0	16804,4	21,4
185,750	15030,0	15022,9	- 7,1
140,500	11571,0	11518,0	-53,0
97,500	7966,0	8010,6	44,6
95,500	7859,0	7843,3	-15,7
79,250	6463,0	6470,0	7,0
78,000	6407,0	6363,3	-43,7

La somme algébrique des écarts est nulle et le plus grand écart en valeur absolue est de 70 µV.

Epaisseur de 4 000 Å

θ_c en °C	$E(\theta_c)$(eq. II-4) en µV	$E(\theta_c)$ calculée(eq. II-5) en µV	$E(\theta_c)$ calculée $-E(\theta_c)$ mesurée en µV
78,250	6457,0	6487,4	30,4
77,000	6374,0	6385,3	11,3
76,000	6318,0	6303,5	-14,5
96,250	7939,0	7950,2	11,2
98,125	8130,0	8101,6	-28,4
98,000	8120,0	8091,5	-28,5
147,000	11896,0	11990,4	94,4
146,500	12019,0	11951,2	-67,8
195,000	15706,0	15697,8	- 8,2

Dans ce cas, la somme algébrique des écarts est de - 0,1 µV et le plus grand écart en valeur absolue est de 94,4 µV.

Epaisseur de 670 Å

θ_c en °C	$E(\theta_c)$ (eq. II-4) en µV	$E(\theta_c)$ calculée (eq. II-5) en µV	$E(\theta_c)$ calculée $-E(\theta_c)$ mesurée en µV
98,250	7305,0	7317,2	12,2
96,750	7210,0	7198,4	-11,6
154,000	11589,0	11591,1	2,1
146,500	11035,0	11032,3	- 2,8

La somme algébrique des écarts est de - 0,1 µV. Le plus grand écart en valeur absolue est de 12,2.

L'ensemble des courbes et des tableaux montre qu'il est justifié de rendre compte de la courbe d'étalonnage par les équations algébriques dont les coefficients ont été calculés au paragraphe précédent. Ce remplacement se fait avec une bonne précision : en effet, le plus grand écart en valeur absolue est de l'ordre de 80 µV. Comme le pouvoir BTE/Bi mince est de l'ordre de 80 µV/°C, ce grand écart peut être dû à une incertitude de 1°C sur les deux températures des soudures. Les équations algébriques sont compatibles avec l'ensemble des résultats recueillis, les incertitudes sur chaque température étant inférieures au 1/2°C environ.

Les deux domaines correspondant à des équations algébriques présentent une discontinuité au point de raccordement. Il reste donc une zone de température autour de 70°C où la courbe d'étalonnage est mal définie.

4.3 - Pouvoir thermoélectrique

La courbe d'étalonnage étant définie par la somme de deux équations algébriques, le pouvoir est obtenu en dérivant ces équations par rapport à la température. Pour différentes épaisseurs, les courbes du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température sont données par la figure II-11. La discontinuité entre les deux domaines de température, pour chaque épaisseur, est beaucoup plus

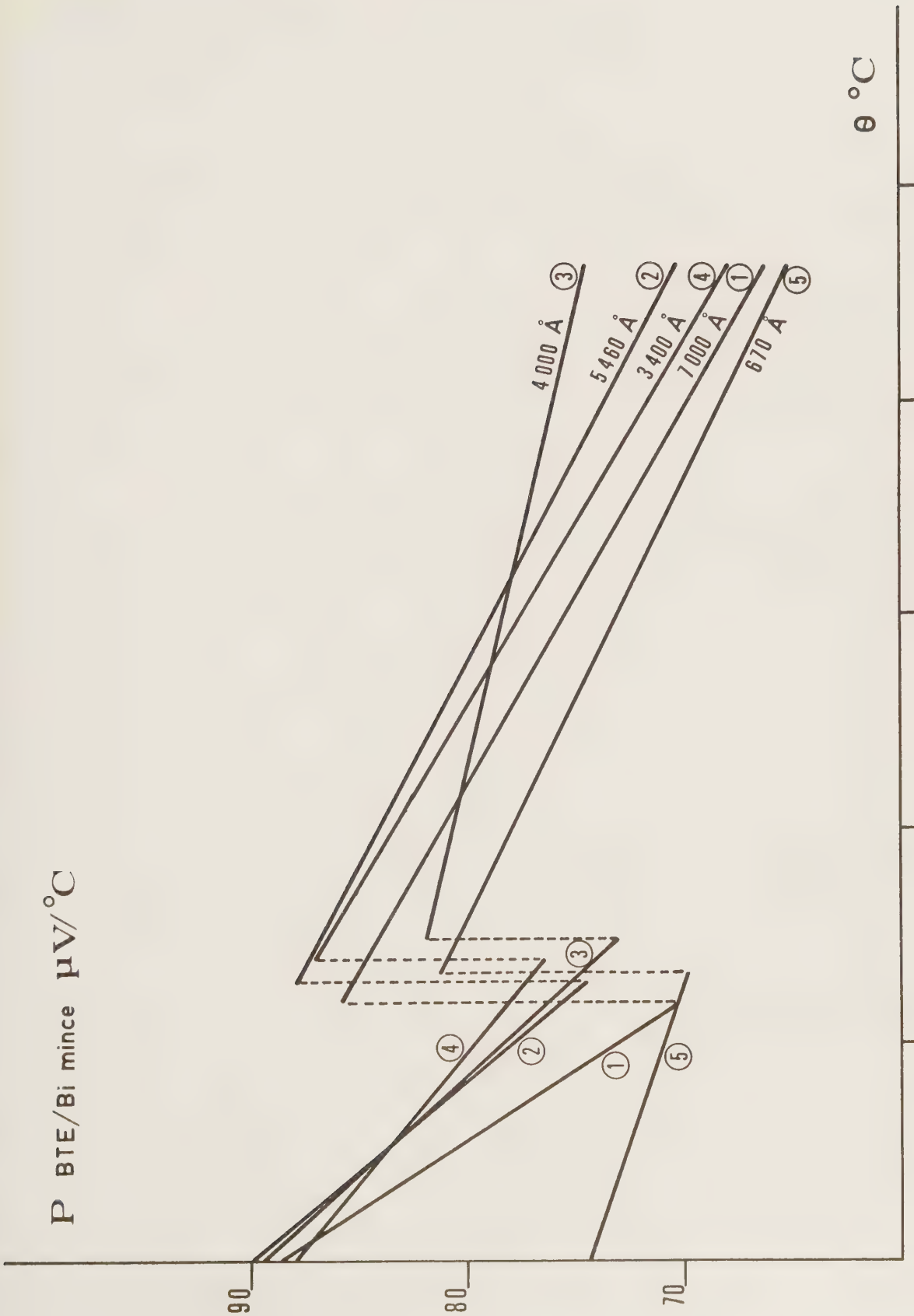

P BTE/Bi mince μV/°C
90
80
70
50
100
150
200
250
θ °C
4 000 Å
5460 Å
3400 Å
7000 Å
670 Å
1
2
3
4
5

Figure II-11

marquée sur les courbes du pouvoir thermoélectriques que sur les courbes d'étalonnage. Les courbes du pouvoir thermoélectrique relatif P BTE/Bi mince ont été dilatées suivant l'axe des ordonnées pour plus de clarté.

Il est possible de tracer les courbes de ce pouvoir relatif en fonction de l'épaisseur pour des températures différentes (figure II-12). L'allure de ces courbes diffère de celles que l'on trouve généralement dans la littérature. Elles ne font pas apparaître une allure régulière tendant à une saturation pour les grandes épaisseurs.

Contrairement au cas de la conductibilité, nous n'avons pas obtenu, après décalage de température, une courbe unique pour l'ensemble des résultats. Le problème est ici plus délicat, car contrairement à l'étude de la conduction, le pouvoir thermoélectrique n'est connu qu'en valeur relative par rapport à un métal de référence qui est ici le BTE.

Le décalage de température doit cependant jouer sur les propriétés thermoélectriques. En effet, la courbe du pouvoir relatif à la température du minimum Θ_m en fonction de l'épaisseur (figure II-13) présente bien l'allure généralement admise pour la variation du pouvoir en fonction de l'épaisseur.

II.5 - CONCLUSION

Le pouvoir thermoélectrique est déterminé avec précision si la courbe d'étalonnage est connue sous une forme algébrique. Il est plus aisé de dériver une équation algébrique que de déterminer la pente d'une tangente menée à une courbe expérimentale.

Nous avons obtenu des équations algébriques avec une précision telle qu'il est justifié d'obtenir le pouvoir relatif en dérivant des équations.

Bien que l'ensemble des résultats ne fasse pas apparaître de courbe unique, comme pour l'étude de la conduction, les lames d'épaisseurs différentes doivent être considérées à des températures différentes pour obtenir une allure classique de la variation du pouvoir relatif en fonction de l'épaisseur.

L'interprétation des résultats (chapitre III de la 3e partie) doit tenir compte de l'ensemble des phénomènes de transport étudiés dans cette 3e partie, à savoir la conduction et la thermoélectricité.

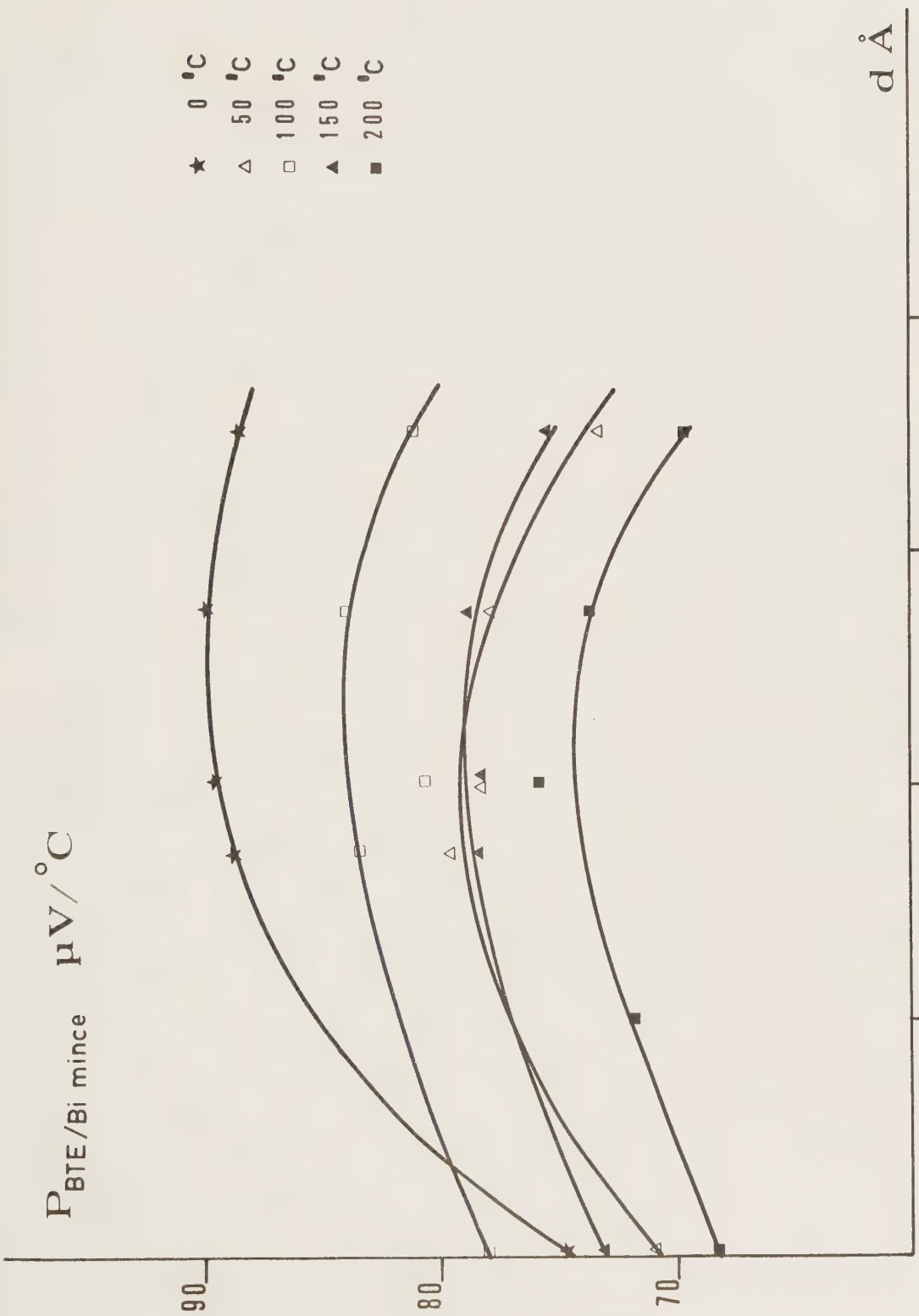

$P_{BTE/Bi\ mince}$ $\mu V/^{\circ}C$
90
80
70
2000
4000
6000
8000
d Å
0 °C
50 °C
100 °C
150 °C
200 °C

Figure II-12

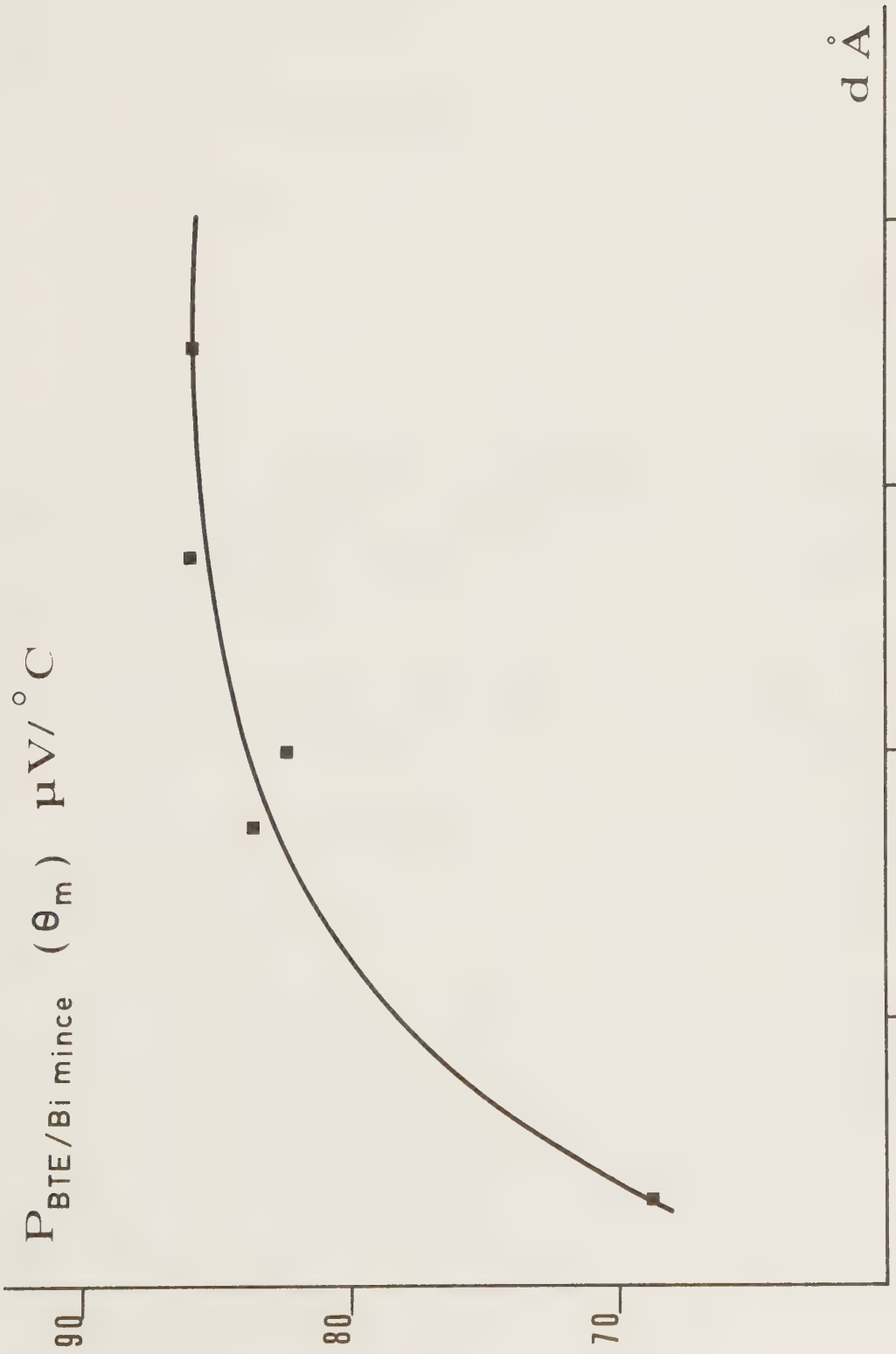


Figure II-13

Chapitre III

Interprétation des résultats

Il semble bien établi que la variation de la résistance d'une couche mince de Bismuth en fonction de la température présente un minimum[34][72]. On ne peut pas expliquer ce phénomène en faisant uniquement appel à des théories basées sur l'effet classique de taille telles que celles de Fuchs-Sondheimer ou Lucas, présentées dans la 1ère partie.

L'explication doit rendre compte de la courbe unique obtenue expérimentalement et présentant deux paramètres dépendant de l'épaisseur ; elle doit aussi être compatible avec les résultats sur les propriétés thermoélectriques.

D'autres expérimentateurs ont, durant ces dernières années, observé des phénomènes ne pouvant pas être expliqués uniquement par la théorie de Fuchs. Les interprétations proposées concernent essentiellement la conduction et peu de théories nouvelles sont apparues sur la thermoélectricité.

Nous avons classé ces diverses tendances en trois groupes. Tout d'abord l'explication de Feldman sur l'apparition de minimum[27][28] pour l'Ag et le Pt, dans certains domaines d'épaisseur, reste sur des bases assez classiques pour les couches minces. Puis l'interprétation de la variation de la conductibilité en fonction de l'épaisseur fait appel à la grosseur de la taille des cristallites en abandonnant la théorie de Fuchs-Sondheimer, comme c'est le cas de Neuman[70] pour le Bismuth et de Mayadas[60] pour les lames d'Aluminium. Enfin, nous pensons à l'effet quantique de taille[3][12][23][24][29][30][32][35][49][50][51][71][76][84][88] qui est de plus en plus signalé pour le Bismuth et où apparait l'influence de l'onde de de Broglie attachée aux électrons.

III.1 - THEORIE DE FELDMAN (1962)

Suivant l'épaisseur,on peut distinguer trois domaines : un pour les faibles épaisseurs où les lames sont discontinues et où la conduction se fait par émission thermoïonique ; un autre pour les fortes épaisseurs où les lames sont continues, la conduction s'expliquant par la théorie de Fuchs-Sondheimer ; et, entre les deux, un domaine de transition où les deux types de conduction coexistent. C'est dans ce dernier domaine qu'apparaissent les minimums.

Il est en effet admis que, pour les lames très minces, la résistivité peut être donnée par :

$$\rho = C\, T^{-n} \exp\left[\left(\Theta - \nu e^{3/2} E^{1/2}\right) / kT\right]$$

où C et n sont des constantes

Θ, la hauteur de la barrière de potentiel

k, la constante de Boltzmann

ν, une constante liée à l'effet Schottky

T, la température absolue

e, la charge de l'électron

E, le champ électrique

Pour les films plus épais, $\nu e^{3/2} E^{1/2}$ est négligeable devant Θ, $n \to 0$ et $T^{-n} \to 1$. L'équation se simplifie et devient alors :

$$\rho = C \exp(\Theta/kT)$$

D'autre part, on peut écrire que la résistivité des lames continues est égale à

$$\rho = \rho_0(1+ \alpha T)$$

ρ_0 et α, dépendant de l'épaisseur, sont calculées par les relations :

$$\rho = \rho_0 \left(\Phi(\kappa)/\kappa\right)$$

avec :

$$\frac{1}{\phi(\kappa)} = \frac{1}{\kappa} - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{1}{12}\kappa^2\right) E_i(-\kappa) - \frac{3}{8\kappa^2}\left(1-e^{-\kappa}\right) - \left(\frac{5}{8\kappa} + \frac{1}{16} - \frac{\kappa}{16}\right) e^{-\kappa}$$

expression de Fuchs où $\kappa = d/\lambda$.

d étant l'épaisseur

et λ le libre parcours moyen.

Dans le domaine de transition, la résistivité du film peut être considérée comme étant due d'une part à la résistance des grains, d'autre part à la résistance de saut de grain.

$$\rho = \rho_{saut} + \rho_{grain}$$

soit, d'après ce qui précède

$$\rho = \rho_0\left(1+\alpha(T-273)\right) + C \exp \frac{\Theta}{kT}$$

Dans cette région de transition, Θ est généralement petit et l'on peut écrire que :

$$\rho = \rho_0 \left(1+\alpha(T-273)\right) + C \left(1 + \frac{\Theta'}{T}\right) \quad \text{avec} \quad \Theta' = \frac{\Theta}{k}$$

En dérivant cette expression par rapport à la température, on peut montrer qu'il apparaît un minimum pour T_{min} tel que :

$$T_{min} = \left(C\ \Theta'/\rho_0\alpha\right)^{1/2}$$

On peut ajouter à cette relation les deux relations suivantes :

$$\rho_0+C = \rho_{min} + \rho_0\alpha \left(273 - 2T_{min}\right)$$

$$(\rho_0\alpha)_T = \frac{\rho - \rho_{min}}{T - 2T_{min} - T^2_{min}/T}$$

L'ensemble de ces trois dernières équations conduit à la détermination de ρ_0, Θ', C' si α est connu.

Tous les calculs précédents ne sont valables qu'en admettant que la taille des cristallites est suffisamment grande pour que l'expression de Fuchs reste valable. Si la taille des grains est trop petite, le libre parcours moyen doit être égal à la taille des grains et la dépendance en fonction de la température, basée sur des constantes liées au libre parcours moyen, doit disparaître.

Il semble de plus en plus admis que les lames de Bismuth deviennent discontinues entre 200 et 500 Å. Pour appliquer ce modèle à nos lames, il faudrait concevoir que la région de transition s'étende de 500 à 7000 Å, domaine où nous avons obtenu une couche unique pour la conduction. Les lames ne seraient continues qu'au dessus de 7000 Å, ce qui expliquerait la disparition du minimum pour les lames de 10 000 Å.

Ce domaine de transition nous a paru trop étendu. Il reste la question importante de savoir si la taille des grains est suffisamment grande pour ne pas s'opposer à l'application des calculs de Fuchs. Nous sommes ainsi conduit tout naturellement au deuxième type d'interprétation faisant apparaître l'influence de la taille des cristallites.

III.2 - INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTALLITES

2.1 - *Interprétation de Neuman*

En 1966, Neuman indique que la conductibilité électrique des films polycristallins de Bismuth varie énormément d'auteur en auteur et plus particulièrement pour les films assez minces. Bien que l'on puisse penser que la majeure partie de cette dispersion est due aux différentes méthodes de mesure de l'épaisseur, une part est certainement due au film lui-même.

Cet auteur s'est attaché à trouver une autre explication que celle de Fuchs. Les microstructures des films ont été examinés au microscope électronique. La nature polycristalline du film se voit aisément sur les clichés. La courbe de distribution statistique de l'aire des cristallites dans une région donnée du cliché présente un pic pour une certaine valeur qui est prise comme aire moyenne des cristallites.

La conduction serait alors proportionnelle à la taille des cristallites et la raison pour laquelle ce phénomène est plus marqué pour le Bismuth que pour d'autres films réside dans le fait que le libre parcours moyen est grand pour les semi métaux.

Il apparaît là deux phénomènes intéressants : d'une part, un essai d'interprétation faisant intervenir l'influence de la taille des cristallites variant avec l'épaisseur, d'autre part la mention faite aux semi métaux.

Une théorie plus élaborée est proposée par Mayadas et Coll. en 1969.

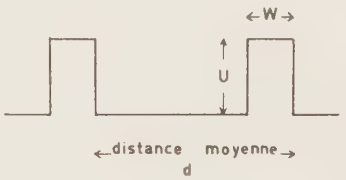
2.2 - *Théorie de Mayadas (1969)*

L'auteur présente un modèle pour estimer les effets dus aux collisions des électrons sur les frontières des grains se produisant simultanément avec les collisions à l'intérieur des grains.

Le modèle proposé consiste à représenter les frontières des grains par des plans parallèles partiellement réfléchissant disposés perpendiculairement au champ électrique E et placés à une distance moyenne d.

Sur la figure ci-contre :

U : représente la hauteur de la barrière
W : sa largeur



On pose S = U.W.

Entre les plans réfléchissants, c'est-à-dire en fait à l'intérieur du grain, la diffusion des électrons est considérée comme provenant des défauts ponctuels et des phonons et peut être décrite par un temps de relaxation τ.

En repartant de l'équation de Boltzmann, la conductibilité totale, due à la fois aux frontières des grains et aux diffusions à l'intérieur du grain, est calculée. En tenant compte du fait que le diamètre moyen des grains D, croissant avec l'épaisseur, est en fait grossièrement égal à l'épaisseur et en identifiant d, la distance moyenne des plans, avec le diamètre moyen D, une simplification importante apparaît et conduit à la formule suivante :

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho_g} = 3\left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right]$$

avec $\alpha = \frac{v_F \tau}{d} \frac{R}{1-R} = \frac{\ell_0}{d} \frac{R}{1-R}$

où σ_g représente la conductibilité totale

σ_0 la conductibilité à l'intérieur du grain dépendant du temps de relaxation τ

v_F la vitesse de Fermi

τ le temps de relaxation à l'intérieur du grain

ℓ_0 le libre parcours moyen

R le coefficient de réflexion

Il apparait alors 3 inconnues ℓ_0, ρ_0 et R : dont deux seulement sont indépendantes si l'on admet que $\rho_0 \ell_0$ est constant pour un matériau donné.

On doit superposer une constante additionnelle tenant compte de la surface du film pour obtenir la résistivité totale ρ_f pour un coefficient de diffusion arbitraire p. Le détail de ce calcul général n'est pas donné dans cette publication. L'auteur indique que,dans le cas général, on ne peut pas rendre compte du phénomène par une expression simple.

Cependant, toujours dans le cas général, on peut noter les résultats importants suivants :

1er cas : $p = 1$, c'est le cas de la réflexion totale, ρ_f se réduit à ρ_g

2e cas : $p = 0$, c'est le cas des films épais à grains fins, ρ_f est alors équivalent à ρ_g.

L'exemple donné dans ce cas est le suivant: $\frac{\rho_f}{\rho_g} = 1{,}06$ si $p = 0$; $\alpha = 5$ et $\frac{d}{\rho_0} = 1$ ce qui conduit à un coefficient de réflexion $R = \frac{5}{6} = 0{,}833$.

La comparaison entre la courbe classique de Fuchs pour $p = 0$ et celles obtenues par ce modèle avec les deux cas de réflexion $R = 0{,}2$ et $R = 0{,}1$ conduisent à des allures de courbes semblables pour l'Aluminium.

Ceci n'a rien d'étonnant, comme le note l'auteur lui-même, car les effets de taille internes conduisent à des phénomènes macroscopiques similaires à ceux dus aux effets extérieurs liés à l'épaisseur et signalés par Fuchs-Sondheimer.

Avec ce modèle, seule l'influence de l'épaisseur a été étudiée. Il serait intéressant de connaître l'influence de la température. En prenant comme point de départ du calcul l'expression obtenue par Mayadas, nous allons calculer l'influence de la température et particulièrement chercher à établir que la variation de ρ_g en fonction de la température laisse apparaître un minimum.

A une température donnée :

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 3\left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right]$$

avec $\alpha = \frac{\ell_0 R}{d(1-R)} = \frac{\rho_0 \ell_0}{\rho_0 d} \frac{R}{1-R}$

Nous avons posé les hypothèses suivantes: lorsque la température varie, R reste inchangée et $\rho_0 \ell_0$ reste constant.

Dans ce cas, $\alpha = \frac{cte}{\rho_0 d}$.

Pour une lame d'épaisseur donnée, $\alpha = \frac{cte}{\rho_0}$. α dépend alors uniquement de ρ_0 qui peut être lié à la température.

Nous posons :

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\rho_0} \quad \text{avec} \quad \alpha_1 = \frac{\rho_0 \ell_0}{d} \frac{R}{1-R}$$

Il vient alors :

$$\frac{1}{\rho_g} = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right] \frac{\alpha}{\alpha_1}$$

soit :

$$\frac{1}{\rho_g} = \frac{3}{\alpha_1} \left[\frac{1}{3}\alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \alpha^3 - \alpha^4 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right]$$

Si $\rho_g(T)$ présente un minimum, $\frac{1}{\rho_g(T)}$ présente un maximum et sa dérivée par rapport à la température doit être nulle.

$$\frac{1}{\rho_g} = \frac{3}{\alpha_1} f(\alpha) \qquad \text{avec} \quad \alpha = \alpha(T)$$

La dérivée de $\frac{1}{\rho_g}$ est égale à $\frac{3}{\alpha_1} f'_\alpha \alpha'_T$

Si f'_α est nulle, cette dérivée sera nulle.

$$f'_\alpha = \frac{1}{3} - \alpha + 3\alpha^2 - 4\alpha^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) - \frac{\alpha^4 \left(-\frac{1}{\alpha^2}\right)}{1 + \frac{1}{\alpha}}$$

$$= \frac{1}{3} - \alpha + 3\alpha^2 - 4\alpha^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{\alpha^2}{1 + \frac{1}{\alpha}}$$

Cette expression s'annule pour :

$$\frac{1}{3} - \alpha_m + 3\alpha_m^2 - 4\alpha_m^3 \log_e\left(1 + \frac{1}{\alpha_m}\right) + \frac{\alpha_m^2}{1 + \frac{1}{\alpha_m}} = 0$$

soit

$$\boxed{4\alpha_m^3 \log_e \left(1 + \frac{1}{\alpha_m}\right) = \frac{1}{3} - \alpha_m + 3\alpha_m^2 + \frac{\alpha_m^2}{1 + \frac{1}{\alpha_m}}} \qquad |III\text{-}1|$$

ce qui se produit à la température T_m pour laquelle $\rho_0 = \rho_0(T_m)$ et $\rho_g = \rho_m$.
Soit en reprenant l'équation de départ :

$$\frac{\rho_0(T_m)}{\rho_m} = 3\left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha_m}{2} + \alpha_m^2 - \alpha_m^3 \log_e \left(1 + \frac{1}{\alpha_m}\right)\right]$$

ou encore :

$$\boxed{\alpha_m^3 \log_e \left(1 + \frac{1}{\alpha_m}\right) = -\frac{\rho_0(T_m)}{3\rho_m} + \frac{1}{3} - \frac{\alpha_m}{2} + \alpha_m^2} \qquad |III\text{-}2|$$

Des équations III-1 et III-2, nous obtenons :

$$\frac{1}{3} - \alpha_m + 3\alpha_m^2 + \frac{\alpha_m^2}{1 + \frac{1}{\alpha_m}} = -\frac{4}{3}\frac{\rho_0(T_m)}{\rho_m} + \frac{4}{3} - 2\alpha_m + 4\alpha_m^2$$

ou encore

$$\frac{4}{3}\frac{\rho_0(T_m)}{\rho_m} = 1 - \alpha_m + \alpha_m^2 - \frac{\alpha_m^2}{1 + \frac{1}{\alpha_m}} = 1 - \alpha_m + \alpha_m^2 - \frac{\alpha_m^3}{1 + \alpha_m}$$

$$\frac{4}{3}\frac{\rho_0(T_m)}{\rho_m} = \frac{1 - \alpha_m^2 + \alpha_m^2 + \alpha_m^3 - \alpha_m^3}{1 + \alpha_m} = \frac{1}{1 + \alpha_m}$$

$$\frac{\rho_m}{\rho_0(T_m)} = \frac{4}{3}(1 + \alpha_m)$$

avec

$$\alpha_m = \frac{\ell_0(T_m)}{d}\frac{R}{1-R}$$

D'où l'expression pour une épaisseur donnée :

$$\rho_m = \frac{4}{3}\ \rho_0(T_m)\left[1 + \frac{\ell_0(T_m)}{d}\frac{R}{1-R}\right]$$

qui peut encore s'écrire

$$\rho_m d = \frac{4}{3}\ \rho_0(T_m)\left[d + \ell_0(T_m)\frac{R}{1-R}\right]$$

Si la représentation de $\rho_m \times d$ en fonction de d est une droite de la forme $A(d-d_0)$, il faut admettre que $\rho_0(T_m)$, avec T_m différent pour chaque épaisseur, reste constant et qu'il en est de même de $\ell_0(T_m)\,\frac{R}{1-R}$.

On aboutit après ce calcul à une représentation analogue à celle donnée par Fuchs Sondheimer dans le cas des grandes épaisseurs ; mais il nous faut considérer que les résistivités pour les différentes épaisseurs doivent être prises aux températures des minimums des courbes de la résistivité en fonction de la température.

Nous avons tracé (fig. III-1), la courbe $\rho_m \times d$ en fonction de d pour nos résultats expérimentaux.

La valeur $\rho_0(T_m) = 170\ \mu\Omega\times cm$ est à rapprocher des valeurs du massif qui est de 123 $\mu\Omega\times cm$, Souers[82] et 107 $\mu\Omega\times cm$ à 0°C, 156 $\mu\Omega\times cm$ à 100°C[48].

D'autre part, on obtient pour $d_0 = \frac{\ell_0(T_m)R}{1-R}$ la valeur de 800 Å. Avec un coefficient de réflexion R de l'ordre de 0,5, $\ell_0(T_m) = 800$ Å. Si ceci doit représenter le libre parcours moyen à l'intérieur du grain, ce résultat donne une valeur beaucoup plus faible que celle indiquée dans la littérature et dont les valeurs les plus citées sont voisines de 10 000 Å[3][88][90][91].

Pour rendre compte de cette valeur, nous faisons appel aux théories pour lesquelles l'onde de de Broglie conduit à un effet quantique de taille.

III.3 - INFLUENCE DE L'ONDE DE DE BROGLIE

De nombreux auteurs considèrent que l'on assiste en fait à deux phénomènes de taille : le premier est l'effet classique de taille de Fuchs-Sondheimer, le second est l'effet quantique de taille qui apparaît dès que l'épaisseur est de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie attachée aux électrons.

Cette longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda = \frac{12,3}{\left(\frac{m^*}{m_0}\,\xi\right)^{1/2}}\ \text{Å}$$

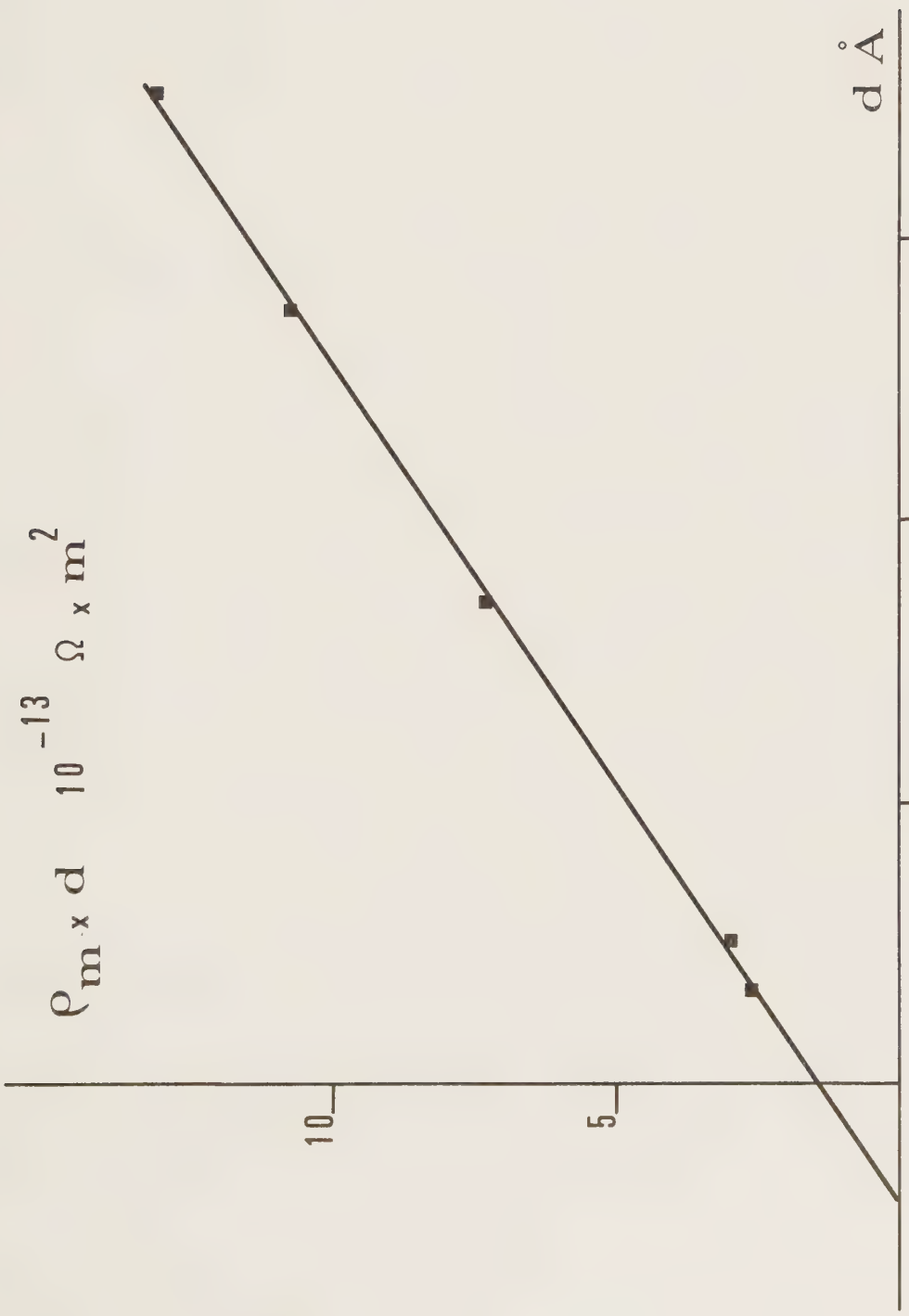

$\rho_m \times d \quad 10^{-13} \quad \Omega \times m^2$
10
5
2000
4000
6000
d Å

Figure III-1

où ξ : énergie de Fermi est exprimée en eV.
m^* : masse effective
m_0 : masse de l'électron

Pour les métaux usuels λ est faible, de l'ordre de 5 Å environ, alors que pour le bismuth les faibles valeurs de la masse effective et du niveau de Fermi contribuent à rendre λ important. Alors que ce phénomène ne peut pas être observé pour les métaux,car on ne peut pas opérer sur des lames ayant des épaisseurs de l'ordre de λ, pour les semi métaux,tels que le Bismuth, ceci est réalisable.

Les valeurs citées pour l'onde de de Broglie dans le bismuth sont de l'ordre de 1230 Å. Les oscillations sur les résistivités rencontrées lors de l'étude aux basses températures indiquent aussi pour cette valeur un ordre de grandeur de 800 Å.

L'idée de remplacer le libre parcours moyen par cette onde de de Broglie a été appliquée par Thornburg et Wayman dans l'étude du pouvoir thermoélectrique des films de Bismuth. Ils considèrent notamment que,pour les fortes épaisseurs, l'effet de taille est dû au libre parcours moyen et que,pour les faibles épaisseurs, on doit remplacer dans le calcul classique le libre parcours moyen par l'onde de de Broglie.

Poursuivant cette idée, il nous faut admettre que cet effet se manifeste dans le domaine d'épaisseurs pour lequel nous pouvons rendre compte de la conductibilité par une courbe unique,c'est-à-dire pour des couches de Bismuth comprises entre 500 et 7000 Å. C'est bien l'ordre de grandeur que nous trouvons en continuant le calcul de Mayadas. Dans ce domaine d'épaisseur, nous pensons que nous devons tenir compte à la fois de l'onde de de Broglie et de la taille des grains.

Pour les fortes épaisseurs, on retrouve l'effet classique de taille et, si l'on admet que l'on a réflexion totale sur les parois avec $p = 1$, le pouvoir doit varier très peu avec l'épaisseur.

Pour les plus faibles épaisseurs, les lames sont discontinues, l'apparition de minimum peut alors s'expliquer par la théorie de Feldman dans ce domaine qui est une transition entre les lames continues et les lames discontinues.

III.4 - APPLICATION A LA THERMOELECTRICITE

Nous retenons ici les résultats du paragraphe III-2, pour calculer $\frac{d \ln\psi}{d \ln\kappa}$ apparaissant dans le terme correctif du pouvoir thermoélectrique $\Delta\phi$

$$\ln\psi \sim \log \frac{3}{4} + \log \left(1 - \frac{R}{1-R} \frac{1}{\kappa}\right) \sim \log \frac{3}{4} - \frac{R}{1-R} \frac{1}{\kappa} \qquad \text{si } \kappa >> 1$$

soit

$$\frac{d \ln\psi}{d\kappa} = - \frac{R}{1-R} \frac{1}{\kappa^2}$$

$$\frac{d \log_e \psi}{d \log_e \kappa} = \frac{R}{1-R} \frac{1}{\kappa}$$

Il vient alors :

$$\Delta\phi = \frac{\pi^2 k^2 TU}{3e\xi} \frac{R}{1-R} \frac{1}{\kappa}$$

Comme $\phi_{mince} = \phi_\infty + \Delta\phi$, pour une épaisseur donnée, on peut écrire que :

$$P_\infty(T_m) - P_{mince}(T_m) = \frac{\pi^2 k^2 T_m U}{3e\xi} \frac{R}{1-R} \frac{\lambda}{d}$$

T_m étant la température du minimum.

Soit encore

$$\boxed{P_{mince}(T_m)d = P_\infty(T_m).d - C \frac{R}{1-R} \frac{\lambda T}{\xi}}$$

C est une constante.

On trouve pour la variation du pouvoir thermoélectrique relatif une forme analogue à celle que donne la théorie classique dans le cas des fortes épaisseurs. La variation de $P_{mince}.d$ en fonction de d (fig. III.2) est une droite. L'ordonnée à l'origine $- C \frac{R}{1-R} \frac{\lambda T}{\xi}$ est donc constante.

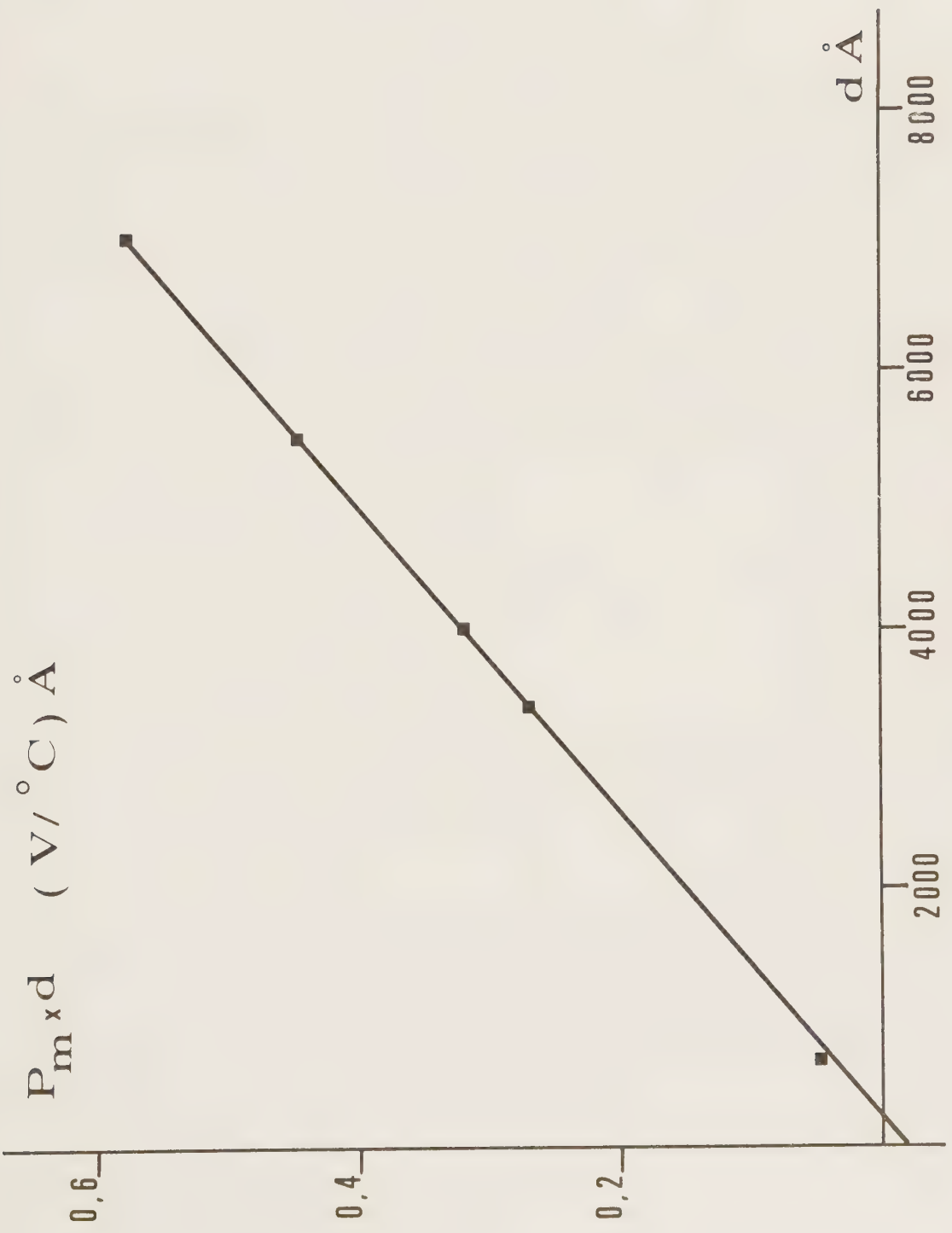


Figure III-2

Comme l'étude de la conduction a conduit à admettre que $\frac{R}{1-R}\lambda$ est constant, il faut donc que T_{min}/ξ soit constant. La température du minimum augmente quand l'épaisseur diminue, il doit donc en être de même du niveau de Fermi. C'est ce que trouve Gol'dfarb[35] (fig. III-3) pour le Bismuth.

Pour trouver ce résultat, nous avons considéré que se manifestent à la fois l'influence de la taille des cristallites et celle de l'onde de de Broglie attachée aux électrons ; cette influence de la conduction a été appliquée au calcul du pouvoir thermoélectrique faisant intervenir le modèle simple d'une surface de Fermi sphérique. La simplicité de ce modèle conduit à des interprétations plus aisées. Il faudrait en toute rigueur tenir compte de la surface de Fermi réelle.

Pour le Bismuth, les bandes de valence et de conduction chevauchent et il y a conduction par trous et électrons. La surface de Fermi comporte 2 ellipsoïdes pour les trous et 6 ellipsoïdes pour les électrons (fig. III-4) situés en des points particuliers de la première zone de Brillouin[5][25][40][43][54][92][93].

III.5 - ETUDE DE LA STRUCTURE AUX RAYONS X

Les photos (fig. III-5) représentent les diagrammes de Laue obtenus par réflexion avec des couches recuites de Bismuth de l'ordre de 4 000 Å. Lorsque la couche est perpendiculaire au faisceau de Rayons X, le cliché laisse apparaître des cercles.

Pour différentes inclinaisons de la couche par rapport au faisceau, les taches renforcées mettent en évidence une structure présentant un axe d'orientation préférentielle. Les calculs (voir annexe) montrent que c'est le doublet $K\alpha$ du Cuivre qui intervient dans la diffraction et qu'il y a une symétrie de révolution autour de l'axe C du Bismuth qui est perpendiculaire au plan du support. On peut alors représenter la couche mince comme constituée de petites cristallites qui ont toutes l'axe ternaire perpendiculaire au support, mais dont les orientations des autres axes dans le plan du support sont toutes également probables. L'orientation préférentielle de l'axe trigonal perpendiculaire au support a déja été signalée par de nombreux auteurs[17][26][32][41][51][67].

Figure III-3 : Dépendance du niveau de Fermi par rapport à l'épaisseur de la couche.
D'après GOL'DFARB et TAVGER

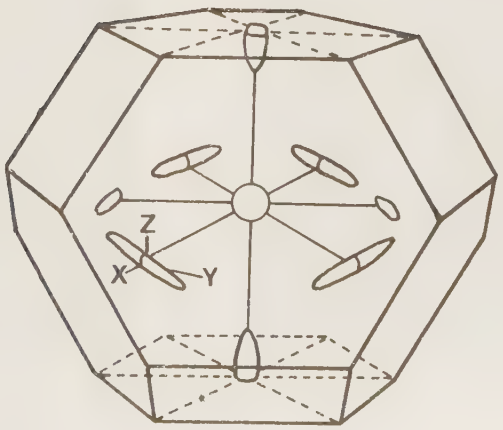
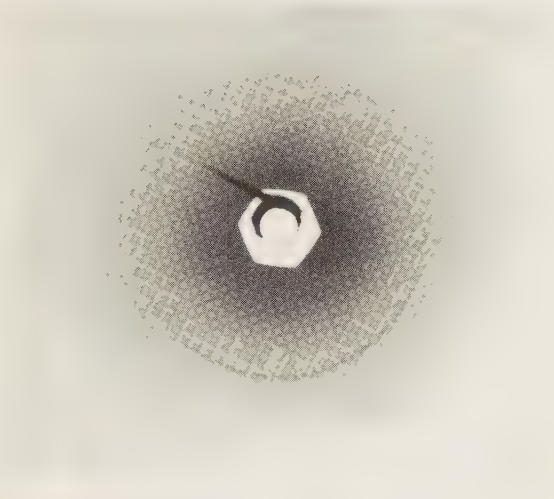
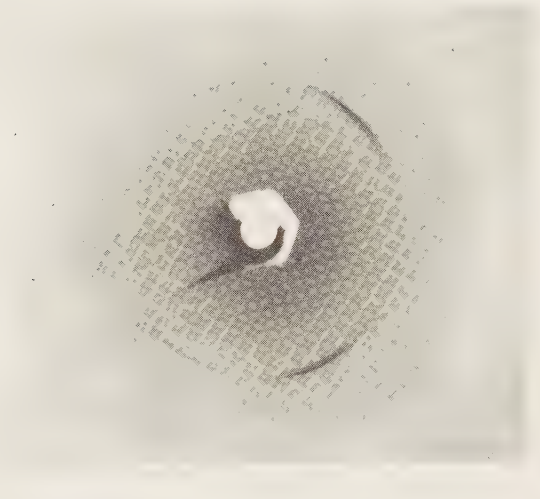


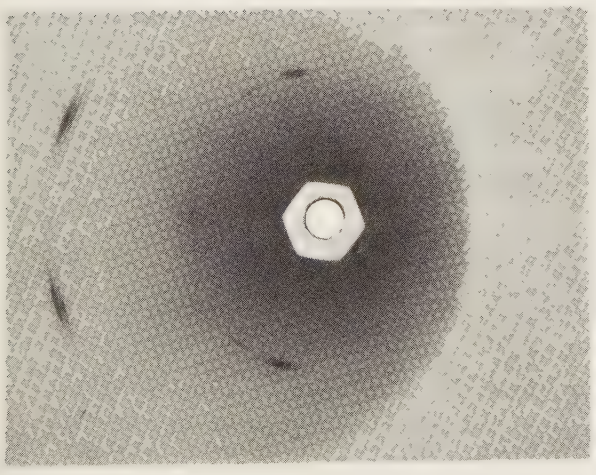
Figure III-4 : Surface de Fermi et zone de Brillouin
D'après A. TOUREILLE



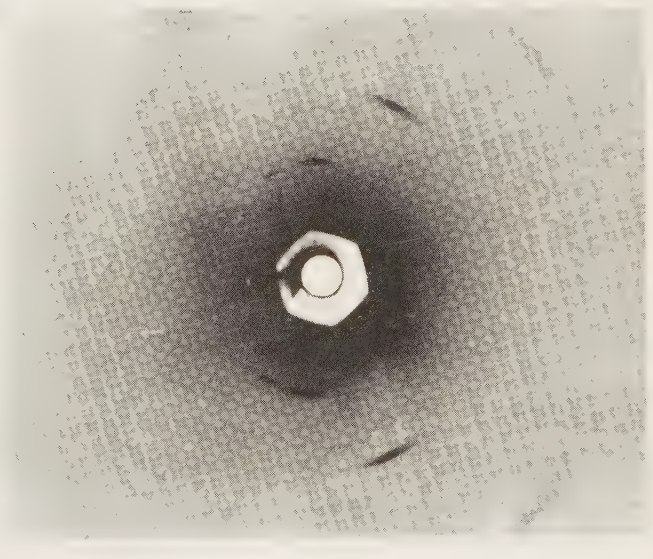
h = 27 mm
Inclinaison 0°



h = 27 mm
Inclinaison 5°



h = 27 mm
Inclinaison 20°



h = 20,1 mm
Inclinaison 15°

Figure III-5

Les diagrammes pour des lames non recuites sont identiques à ceux des lames recuites. La structure est donc acquise dès l'élaboration de la couche mince. Il semble que le recuit modifie uniquement la taille des cristallites.

Ce résultat sur la structure vient renforcer l'idée de joint de grains et justifie le modèle proposé par Mayadas. Il permet aussi de réduire le degré d'anisotropie du Bismuth puisque n'interviennent, pour chaque cristallite, que les paramètres perpendiculaires à l'axe ternaire.

III.6 - CONCLUSION

Nous avons mis en évidence trois domaines d'épaisseurs :

- épaisseurs inférieures à 500 Å
- épaisseurs supérieures à 7000 Å
- épaisseurs comprises entre 500 et 7000 Å

Pour les fortes épaisseurs, les résultats peuvent être interprétés par la théorie classique de l'effet de taille du type Fuchs-Sondheimer, la taille des grains étant suffisamment importante. Il faut de plus admettre que la réflexion des électrons est totale sur les parois pour expliquer que le pouvoir thermoélectrique varie peu avec l'épaisseur.

Pour les faibles épaisseurs, il existe, entre les lames continues et les lames discontinues, un domaine de transition où apparaissent des minimums dans la courbe de conduction en fonction de la température, comme le laisse prévoir la théorie de Feldman.

La courbe unique de variation relative de la conduction permet de délimiter le 3e domaine de 500 à 7000 Å. Nous pensons qu'interviennent à la fois la grosseur des grains et l'onde de de Broglie attachées aux électrons. On rend compte de l'influence de la taille des grains par un modèle du type de Kronig proposé par Mayadas, où les plans réfléchissants, perpendiculaires au champ électrique, sont situés en moyenne à une distance égale à celle de l'épaisseur de la couche. La longueur d'onde de de Broglie, intervenant dans l'effet quantique de taille, est de l'ordre de 800 Å, si l'on admet que les plans réfléchissants ont un coefficient de réflexion $R = 0,5$.

Toujours dans ce même domaine, les propriétés thermoélectriques s'expliquent par le même modèle. Il existe une relation entre la variation de la température du minimum et la variation du niveau de Fermi, en fonction de l'épaisseur. Ce résultat est obtenu, en partant, pour le métal massif, du modèle simple de surface de Fermi sphérique. Il faudrait tenir compte de la nature exacte de la surface de Fermi, composée de plusieurs ellipsoïdes, et de l'anisotropie du Bismuth, bien qu'il soit généralement admis que l'orientation préférentielle soit telle que l'axe ternaire est perpendiculaire au support.

L'étude de nos lames aux rayons X justifie le modèle de joint de grains proposé par Mayadas, et conduit à une structure où chaque cristallite possède son axe trigonal perpendiculaire au support.

Conclusion

L'interdépendance des phénomènes de transport que sont la conduction et la thermoélectricité conduit à mener de front l'étude systématique de la variation de leurs propriétés en fonction de l'épaisseur et de la température.

L'étude d'une lame en fonction de la température est assez longue car il faut que le système soit en équilibre thermique avant chaque prise de mesures. L'étude complète d'une lame dure plus d'un mois.

Nous nous sommes chaque fois attachés à établir l'équation algébrique de la courbe d'étalonnage en fonction de la température. Le bon accord obtenu en remplaçant cette courbe par son équation algébrique permet le calcul du pouvoir thermoélectrique par simple dérivation de l'équation algébrique. Ce procédé conduit à une détermination du pouvoir plus précise que le calcul de la pente de la tangente menée à la courbe d'étalonnage ou que le rapport de la femt recueillie et de l'écart faible de la température des soudures.

Nous rendons compte de la variation de la résistivité par une courbe unique indépendante de l'épaisseur présentant deux paramètres θ_m, température du minimum, et ρ_m, résistivité au minimum, qui sont des fonctions décroissantes de l'épaisseur. Cette représentation n'est valable que pour un domaine d'épaisseur compris entre 500 et 7000 Å. Une telle loi expérimentale n'a pas pu être établie pour le pouvoir thermoélectrique relatif.

Il est possible d'interpréter les résultats en considérant trois domaines d'épaisseurs. Pour les épaisseurs inférieures à 500 Å, la théorie de Feldman donne une explication à l'apparition de minimum dans la courbe de la conduction en fonction de la température dans un domaine de transition entre les lames discontinues et les lames continues. Pour les fortes épaisseurs, supérieures à 7000 Å, on retrouve la théorie classique de l'effet de taille élaborée par Fuchs et Sondheimer avec réflexion totale sur les parois de la couche mince.

Enfin,dans le domaine d'épaisseur mis en évidence de 500 à 7000 Å, il faut faire appel au modèle présenté par Mayadas pour tenir compte de l'influence de la taille des grains et aussi à l'onde de de Broglie qui intervient dans l'effet quantique de taille. Ce dernier phénomène, de plus en plus cité pour le Bismuth dans les études aux basses températures, semble également intervenir aux températures supérieures à l'ambiante. La valeur de l'onde de de Broglie de l'ordre de 800 Å est obtenue en admettant que le coefficient de réflexion dû aux grains, d'après le modèle de Mayadas, est de l'ordre de 0,5.

L'application de la variation de conduction aux propriétés thermoélectriques fait apparaître une relation entre la variation de la température du minimum en fonction de l'épaisseur et celle du niveau de Fermi.

Il faudrait pouvoir tenir compte, pour les propriétés thermoélectriques, de la nature de la surface de Fermi composée d'ellipsoïdes et aussi de l'anisotropie bien qu'il soit généralement admis que l'orientation préférentielle des couches est telle que l'axe ternaire est perpendiculaire au plan du support. C'est d'ailleurs ce que nous avons retrouvé lors de l'étude de nos lames aux rayons X qui justifie le modèle de joint de grain proposé par Mayadas.

L'effet quantique de taille n'est observable que lorsque les valeurs du niveau de Fermi et de la masse effective sont faibles, comme c'est le cas dans les semi métaux. Ce phénomène observé aux basses températures sur un autre semi métal,tel que l'Antimoine,suggère qu'il serait intéressant de mener, pour ce dernier corps, une étude analogue à ce qui vient d'être fait pour le Bismuth, d'autant plus que l'Antimoine possède un fort pouvoir thermoélectrique positif.

L'étude sur le Bismuth et l'Antimoine peut contribuer à la constitution de thermocouples métalliques en couches minces présentant un fort pouvoir thermoélectrique.

Annexe

STRUCTURE DU BISMUTH

La structure du Bismuth est rhomboédrique du type D_{3d}^{5}, R $\bar{3}$m. En représentation rhomboédrique, les atomes les plus proches sont distants de 3,11 Å et l'angle α est de 57°14,2'.

En représentation hexagonale, les deux paramètres sont :

$$a = 4{,}546 \text{ Å}$$
$$c = 11{,}86 \text{ Å}$$

Seules ne sont pas éteintes les taches vérifiant l'expression :

$$\boxed{-h + k + l = 3n}$$

DIAGRAMME DE LAUE

La figure A 1 représente la construction d'Ewald où h est la distance du film à l'échantillon et R la distance de la tache au centre du cliché.

On a alors :

$$2d \sin\theta = \lambda \qquad \text{A 1}$$

avec : $\operatorname{tg}(\pi - 2\theta) = \frac{R}{h}$ A 2

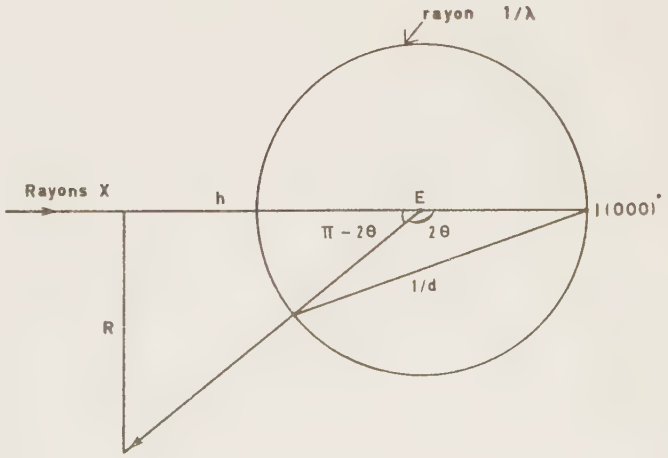


Figure A 1

A l'aide des clichés (page 142), on peut montrer que c'est le doublet Kα du Cuivre qui diffracte. En effet, chaque tache se dédouble : par exemple, pour un film placé à 27 mm et pour une inclinaison de la lame support de 20°, l'intervalle entre les deux taches est de 1 mm pour la tache située à R = 46,5 mm.

Les tables donnent

$$\text{Cu } K\alpha_1 = 1{,}5405 \text{ Å}$$

$$\text{Cu } K\alpha_2 = 1{,}5443 \text{ Å}$$

Soit λ moyen = 1,54 Å et $\Delta\lambda$ = 0,0038 Å.

Des équations A 1 et A 2, on déduit que d = 0,888 Å.

En dérivant l'équation A 1, il vient :

$$2\, d \cos\theta\, d\theta = d\lambda$$

soit

$$d\theta = \frac{d\lambda}{2d\cos\theta} = \frac{0{,}0038}{2\times 0{,}888\times 0{,}5} = 0{,}0043 \text{ radian}$$

D'autre part, l'équation A 2 :

$$\operatorname{tg}(\pi - 2\theta) = -\operatorname{tg}(2\theta) = \frac{x}{h}$$

conduit après dérivation à :

$$-\frac{2\, d\theta}{\cos^2 2\theta} = \frac{dx}{h}$$

soit :

$$dx = -\frac{2h\, d\theta}{\cos^2 2\theta} = \frac{-2\times 27\times 0{,}0043}{0{,}252} = -0{,}92 \text{ mm}$$

Cette valeur est très proche de celle constatée expérimentalement.

RECHERCHE DES DISTANCES RETICULAIRES DES PLANS QUI DIFFRACTENT

a) Distance de la lame support au film 27 mm

Inclinaison de la normale à la lame support par rapport au faisceau de Rayons X	R en mm	π-2θ en °	2θ en °	d en Å
0°	24,75	42,51	137,49	0,826
5°	25	42,79	137,20	0,827
	36	53,15	128,86	0,860
20°	25	42,79	137,20	0,827
	46,5	59,86	120,14	0,888

b) Distance de la lame support au film 20,1 mm

L'inclinaison de la normale à la lame support par rapport au faisceau de Rayons X est de 15°.

R en mm	π-2θ en °	2θ en °	θ en °	d en Å
18,75	43	137	68,50	0,827
26,5	52,82	127,18	63,59	0,860
30	56,18	123,82	61,91	0,873
32,5	58,26	121,74	60,87	0,882
38,5	62,43	117,57	58,78	0,900
43,5	65,20	114,80	57,40	0,914
49,5	67,90	122,10	56,05	0,928

RESEAU RECIPROQUE

En hexagonal, nous avons :

$$a^* = \frac{2}{a\sqrt{3}} = 0,254$$

$$c^* = \frac{1}{c} = 0,0843$$

La distance des plans réticulaires est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Nous avons représenté (fig. A 2) les noeuds du réseau réciproque en tenant compte des extinctions pour l = 3n, 3n+1 et 3n-1.

Nous allons établir que l'axe ternaire est perpendiculaire au support et qu'il y a symétrie de révolution autour de cet axe. Dans ce cas, les noeuds du réseau réciproque se répartissent sur des cercles et admettent l'axe trigonal pour axe de révolution.

Cercle du réseau réciproque	l	h	k
1er cercle	3n+1	1	0
		$\bar{1}$	1
		0	$\bar{1}$
	3n-1	0	1
		$\bar{1}$	0
		1	$\bar{1}$
2e cercle	3n	1	1
		$\bar{1}$	2
		$\bar{2}$	1
		$\bar{1}$	$\bar{1}$
		1	$\bar{2}$
		2	$\bar{1}$

Cercle du réseau réciproque	l	h	k
3e cercle	3n+1	0	2
		$\bar{2}$	0
		2	$\bar{2}$
	3n-1	2	0
		$\bar{2}$	2
		0	$\bar{2}$
4e cercle	3n+1	2	1
		$\bar{2}$	3
		$\bar{3}$	2
		$\bar{1}$	$\bar{2}$
		1	$\bar{3}$
		3	$\bar{1}$
	3n-1	1	2
		$\bar{1}$	3
		$\bar{3}$	1
		$\bar{2}$	$\bar{1}$
		2	$\bar{3}$
		3	$\bar{2}$

Cercle du réseau réciproque	l	h	k
5e cercle	3n	3	0
		0	3
		$\bar{3}$	3
		$\bar{3}$	0
		0	$\bar{3}$
		3	$\bar{3}$
6e cercle	3n	2	2
		$\bar{2}$	4
		$\bar{4}$	2
		$\bar{2}$	$\bar{2}$
		2	$\bar{4}$
		4	$\bar{2}$

Cercle du réseau réciproque	l	h	k
7e cercle	3n+1	1	3
		$\bar{1}$	4
		$\bar{4}$	1
		$\bar{3}$	$\bar{1}$
		3	$\bar{4}$
		4	$\bar{3}$
	3n-1	3	1
		$\bar{3}$	4
		$\bar{4}$	3
		$\bar{1}$	$\bar{3}$
		1	$\bar{4}$
		4	$\bar{1}$
8e cercle	3n+1	4	0
		$\bar{4}$	4
		0	$\bar{4}$
	3n-1	0	4
		$\bar{4}$	0
		4	$\bar{4}$

INDICES DES TACHES

a) Support perpendiculaire au faisceau de Rayons X

L'axe c^* et le faisceau de rayons X sont confondus. Si un noeud du réseau réciproque diffracte, il en est de même de tous les noeuds situés sur un cercle d'axe c^*. La figure de diffraction obtenue est alors un cercle. Dans notre cas, l'indice des plans qui diffractent est 0 - 2 - 13 correspondant à une distance réticulaire d = 0,888 Å.

b) Inclinaison de 15° de la lame support par rapport au faisceau de Rayons X.

Les noeuds du réseau qui diffractent sont situés à l'intersection des cercles "c", admettant pour axe le faisceau de rayons X, et des cercles d'axe c^*. Deux de ces cercles se coupent suivant deux points, ce qui donne lieu à deux taches de diffraction.

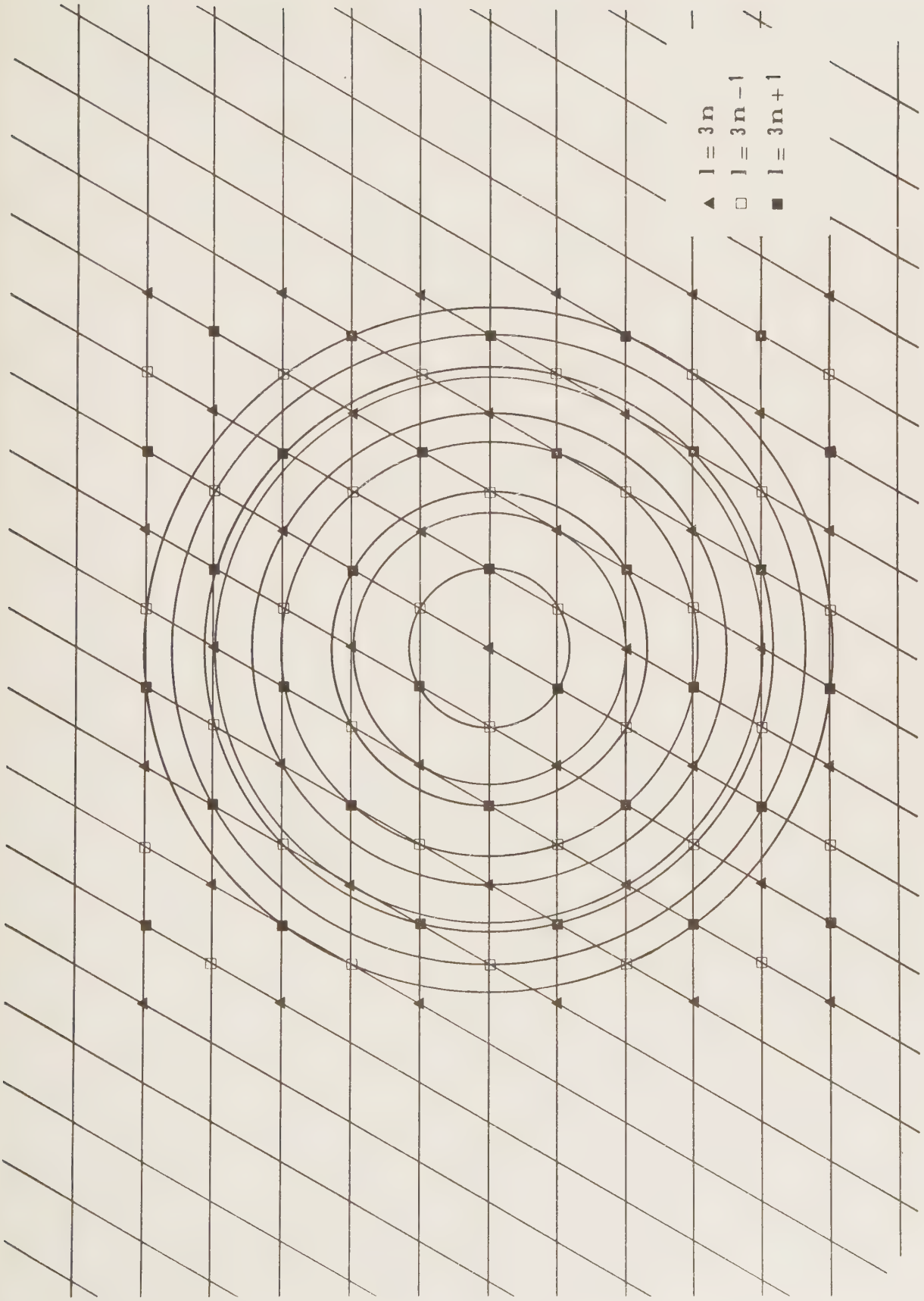


Figure A 2

La droite joignant deux noeuds du réseau qui diffractent est l'intersection du plan du cercle "c" et du plan du cercle c^*. Sur la figure A 3, nous constatons que l ne peut être compris qu'entre 8 et 14.

Nous avons dressé la liste des plans qui admettent des distances comprises entre 0,828 et 0,928 Å et dont l est compris entre 8 et 14.

Cercle du réseau réciproque	h k l	d(en Å)
1er cercle	1-0-13 0-1-14	0,888 0,828
2e cercle	1-1-12	0,906
3e cercle	0-2-13	0,828
4e cercle	2-1-10 1-2-11	0,927 0,873
5e cercle	3-0-9	0,930
6e cercle	2-2-9	0,860
7e cercle	3-1-8	0,879

Les indices des taches sont alors :

Cercle de diffraction	d mesurée	Indice	d calculée
C_1	0,828	0-2-13	0,828
C_2	0,860	2-2-9	0,860
C_3	0,873	1-2-11	0,873
C_4	0,880	1-0-13	0,888
C_5	0,900	1-1-12	0,906
C_6	0,914	1-1-12	0,906
C_7	0,928	2-1-10 3-0-9	0,927 0,930

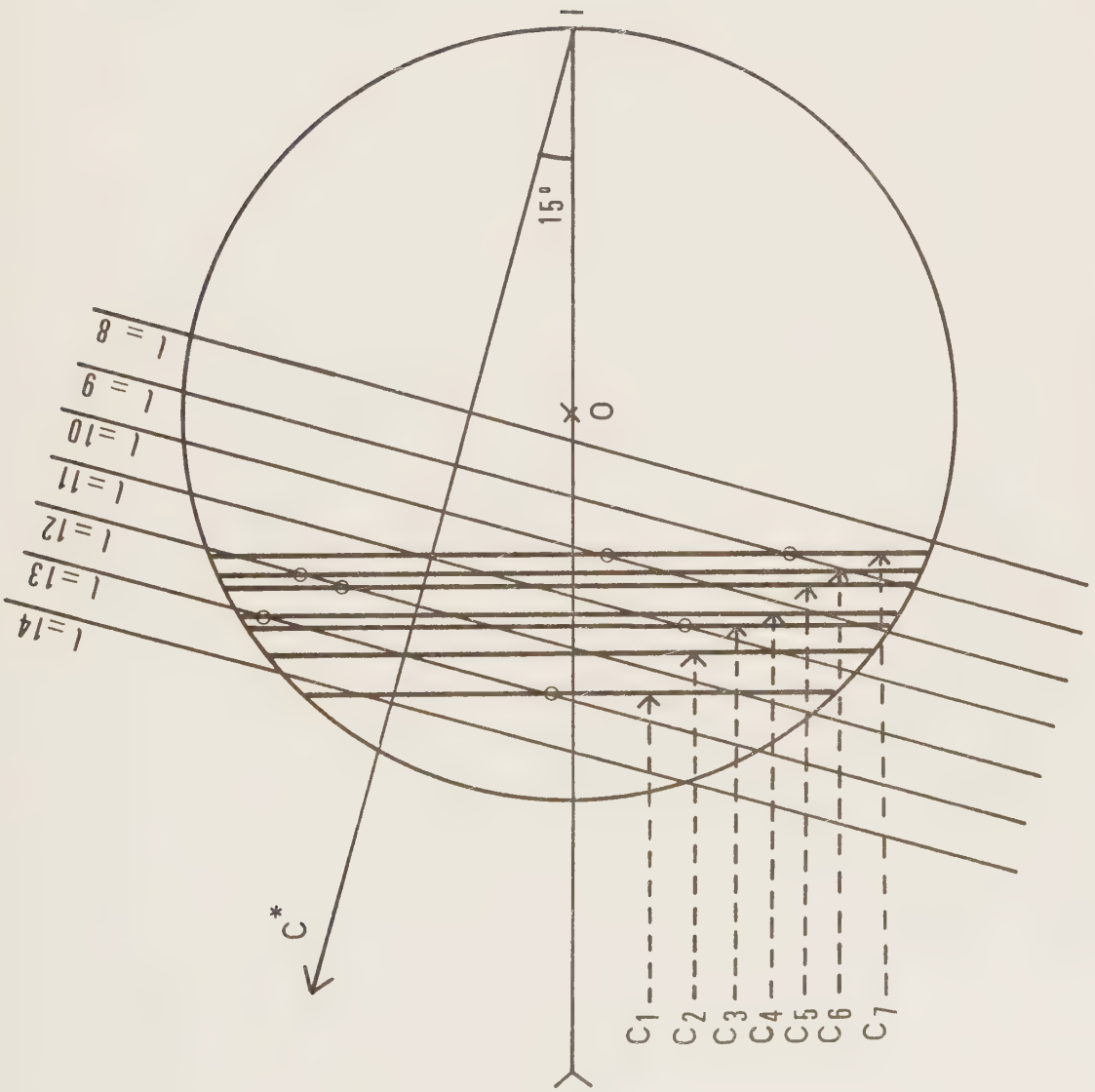


Figure A 3

L'intersection de la droite joignant deux noeuds qui diffractent avec le plan comprenant l'axe c^* et le faisceau de rayons X est alors connue. Il en est alors de même,pour le cliché,de la distance au centre de la droite joignant deux taches de diffraction.

Les indices trouvés vérifient les distances réticulaires des plans établis expérimentalement ainsi que la position des taches sur le cliché.

Nous avons alors admis que l'échantillon examiné est constitué de petites cristallites admettant toutes l'axe ternaire perpendiculaire au support, mais dont les orientations des autres axes sont toutes également probables.

Bibliographie

(1) ABOWITZ G., KLINTS V., LEVY M., LANCASTER E. et MOUNTUALA A. : Semiconduct. Proc. 8, 18, 1965.

(2) AMERICAN INSTITUT OF PHYSICS HANDBOOK : Second Edition 4-7, 1957-63

(3) ASHA LAL et DUGGAL V.P. : Philosophical Magazine 22, n° 175, 189, 1970.

(4) BAINES M.J. : Proc. Cambridge phil. Soc. G.B. 57, n° 3, 606, 1961.

(5) BHARGAVA R.N. : Phys. Rev. 156, n° 3, 785, 1967.

(6) BENEL H. : Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul, Série A, XVIII, 65, 1953

(7) BENEL H. : Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul, Série C, XIX, 162, 1954.

(8) BENEL H. : Istambul Univ. Fen. Fak. Mec., Série C, XXI, 261, 1956.

(9) BENEL H. : Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul, Série C, XXI, 272, 1956.

(10) BENEL H. : Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul, Série C, XXII, 117, 1957.

(11) BENEL H. : Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul, Série C, XXII, 124, 1957.

(12) BLOKH M.D. : Soviet Physics Solid State 12, n° 7, 1588, 1971.

(13) BRUHAT G. : Thermodynamique 5e Edition, Remaniée par A. Kastler, Masson 387, 1962.

(14) CALLEN H.B. : Phys. Rev. U.S.A. 73, n° 11, 1349, 1948.

(15) CHOPRA K.L., BAHL S.K. et ANDLETT M.R. : Journal of Applied Physics 39, n° 3, 1525, 1968.

(16) CHOPRA K.L. : Thin Film Phenomena - Mc Graw Hill, 420, 1969.

(17) CLAXSON A.R. : Solid state electron G.B. 8, n° 12, 967, 1965.

(18) COLOMBANI A. et HUET P. : C.R. Acad. Sc. Paris 244, 755, 1957.

(19) COLOMBANI A. et HUET P. : C.R. Acad. Sc. Paris 244, 865, 1957.

(20) COLOMBANI A. et HUET P. : C.R. Acad. Sc. Paris 244, 1344, 1957.

(21) COLOMBANI A. et HUET P. : C.R. Acad. Sc. Paris 244, 1626, 1957.

(22) COOPER M.G. et LLOYD A.J.P. : J. Sc. Inst. 42, 791, 1965.

(23) DUGGAL V.P. et RUP R. : Physics Letters 24A, n° 3, 160, 1967.

(24) DUGGAL V.P. et RUP R. : Journal of Applied Physics 40, n° 2, 492, 1969.

(25) FAL'KOVSKII L.A. : Soviet Physics USPEKHI (Russian 94, n° 1 et 2) 1968.

(26) FEDORENKO A.I., PALATNIK L.S. et KOSEVICH V.M. : Soviet Physics Solid State 9, n° 10, 2238, 1968.

(27) FELDMAN C. : J. Appl. Phys. U.S.A. 34, n° 6, 1710, 1963.

(28) FELDMAN C. : Conf. Thin Films Glenwood Spring Colo. 1963.

(29) FESENKO E.P. : Soviet Physics Solid State 11, n° 9, 2135, 1970.

(30) FESENKO E.P. : Soviet Physics Solid State 11, n° 9, 2137, 1970.

(31) FUCHS K. et WILLS H.H. : Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 100, 1938.

(32) GARCIA N., KAO Y.H. et STRONGIN M. : Phys. Letters 29A, n° 10, 631, 1969.

(33) GASTINEL N. : Analyse numérique linéaire, Herman 1966.

(34) GERBER R. et MAYEUR J.L. : C.R. Acad. Sc. Paris 268, 881, 1969.

(35) GOL'DFARB I. et TAVGER B. : Soviet Physics Solid State 11, n° 6, 1231, 1969.

(36) GOUAULT J. : Thèse Doctorat d'Etat, Rouen 1966.

(37) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS : 39th Edition, 2434, 1957-58.

(38) HARMAN T.C. et HONIG J.M. : Thermoelectric and Thermomagnetic effects and Applications - Mc Graw Hill 1967.

(39) HARRIS L. et JOHNSON E. : Rev. Sc. Instr. 5, 153, 1934.

(40) HARTMAN R. : Phys. Rev. U.S.A. 181, n° 3, 1070, 1969.

(41) HUET P. : Thèse Doctorat d'Etat, Caen 1960.

(42) ISSI J.P. et LUYCKX A. : Bull. Soc. Belge Phys., série IV, n° 1, 43, 1964.

(43) JAIN A.L. et KOENIG S.H. : Phys. Rev. 127, n° 2, 442, 1962.

(44) JOHNSON E.et HARRIS L. : Phys. Rev. 44, 944, 1933.

(45) JUSTI E., KOHLER M., LAUTZ G. : Z. Naturwiss. 6a, 456, 1951.

(46) JUSTI E., KOHLER M., LAUTZ G. : Z. Naturforsch. 6a, 544, 1951.

(47) JUSTI E., KOHLER M., LAUTZ G. : Z. Naturwiss 38, 475, 1951.

(48) KAYE et LABY : Tables of Physical and Chemical Constants - Longmans London 1966.

(49) KOMNIK Yu.F. et BURKHSHTAB E.I. : Soviet Physics JETP 27, n° 1, 34, 1968.

(50) LE TRAON J.Y. et COMBET H.A. : Journal de physique 30, 419, 1969.

(51) LE TRAON J.Y. : Thèse doctorat d'état, Rouen 1971.

(52) LUCAS M.S.P. : J. Appl. Phys. 36, n° 5, 1632, 1965.

(53) LUCKE W.H. : Washington U.S.A. Dept. Commerce, 14, 1961.

(54) LUYCKS A. et ISSI J.P. : Phys. Letters Netherlands 23, n° 1, 13, 1966.

(55) LUCKX A., ISSI J.P. et LONTIE G. : Bull. Acad. Roy. Belge Sc. 47, n° 11, 1138, 1961.

(56) MAC DONALD D.K.C. : Thermoelectricity : An introduction to the Principles John Wiley, New York 1962.

(57) MAHIEUX J. : Thèse Docteur Ingénieur, Lyon 1966.

(58) MARSHALL R., ATLAS L. et PUTNER T. : J. Sci. Instrum., 43, 144, 1966.

(59) MAYADAS A.F. : Journal of Appl. Phys. 39, n° 9, 4241, 1968.

(60) MAYADAS A.F., SHATZKES M. et JANAK J.F. : Applied Physics Letters 14, n° 11, 345, 1969.

(61) MAYER H. : Physik dünner Schisten, vol. 2 - Wissenschaftliche Verlag Stuttgart 1955.

(62) MICHON P. : C.R. Acad. Sc. Paris 263, 473, 1966.

(63) MICHON P. : C.R. Acad. Sc. Paris 264, 897, 1967

(64) MICHON P. : C.R. Acad. Sc. Paris 264, 1743, 1967.

(65) MICHON P. : Thèse Doctorat de Spécialité, Rouen 1967.

(66) MICHON P. : C.R. Acad. Sc. Paris 269, 996, 1969.

(67) MONSION M. : C.R. Acad. Sc. Paris 272, 279, 1971.

(68) MORRISON R.D. et LACHENMAYER R.R. : Rev. Sc. Instr. 34, 106, 1963.

(69) MOTT N.F. et JONES H. : Theory of the properties of metals and Alloys, Oxford University Press, 213, 1958.

(70) NEUMAN M.R. et WEN H.KO : J. Appl. Phys. 37, n° 8, 3327, 1966.

(71) OGRIN Yu.F., LUTSKII V.N., ARIFOVA M.U., KOVALEV V.I., SANDOMIRSKII V.B. et ELINSON M.I. : Soviet Physics JETP 26, n° 4, 714, 1968.

(72) PARIS J.C. : Thèse Doctorat de 3e cycle, Rouen 1969.

(73) PETIT J.L. : Mesures Regul. Automat. Fr. 31, n° 1, 67, 1966.

(74) REIMER L. : Z. Naturforsch. 12a, 525, 1957.

(75) ROBINSON J.E. : Phys. Rev. 161. n° 3. 533. 1967.

(76) SANDOMIRSKY V.B. : Zh. Eksper. Theor. Fiz. S.S.S.R. 52, n° 1, 158, 1967.

(77) SAVORNIN F. : C.R. Acad. Sc. Paris. 242. 127. 1956.

(78) SAVORNIN F. : Thèse Doctorat d'Etat. Alger 1960 (Annales de Physique 1355, 1960).

(79) SAVORNIN J. : Métaux 447, Nov. 1955.

(80) SOMMERFELD A. et BETHE : Hand. der Physik 24, 2e Vol.. 525. 1933.

(81) SONDHEIMER E.H. : Adv. Phys. 1, n° 1, 1, 1952.

(82) SOUERS P.C. et JURA G. : Science U.S.A. 143, 467, 1964.

(83) STRATTON R. : British Journal of Applied Physics 8, 315, 1957.

(84) TAVGER B. : Phys. Status Solidi 22, n° 1, 31, 1967.

(85) TERNY : Mesure des températures, Dunod 1962.

(86) THIEN N. et VERGNOLLE J. : Onde Electrique 399. 450. 1960.

(87) THORNBURG D.D. et WAYMAN C.M. : J. Appl. Phys. 40, n° 7, 3007, 1969.

(88) THORNBURG D.D. et WAYMAN C.M. : Phil. Mag. 20, n° 168, 1153, 1969.

(89) TOLANSKI S. : Multiple Beam Interferometry, Oxford University Press 1959.

(90) TOSIMA S. et HATTORI T. : J. Phys. Soc. Japan 19, n° 11, 2022, 1964.

(91) TOSIMA S. et HATTORI T. : J. Phys. Soc. Japan 20, n° 1, 185, 1965.

(92) TOSIMA S. et HIROTA R. : J. Phys. Soc. Japan 19, n° 4, 468, 1964.

(93) TOUREILLE A. : Thèse Doctorat de spécialité, Montpellier 1967.

(94) VAUTIER C. et COLOMBANI A. : C.R. Acad. Sc. Paris 258, 47, 1964.

(95) VAUTIER C. : Thèse Doctorat d'Etat, Rouen 1966.

(96) WINDING C.C., TOPPER L. et BAUD B.V. : Ind. Eng. Chem. 47, 387, 1955.

(97) ZIMAN J.M. : Principles of Theory of Solids, Cambridge University Press, 202, 1964.